

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Elizabeta Žalac**

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Irena Žmak, dipl. ing.

Student:

Elizabeta Žalac

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem najprije svom osoblju Zavoda za materijale za svu pomoć prilikom izrade diplomskog rada. Veliko hvala prof. dr. sc. Lidiji Ćurković, dipl. ing na svim savjetima, sugestijama i ustupanju Laboratorija za analizu metala, zajedno s predragom laboranticom Zrinkom Šokčević, mag. ing. koja mi je spremno pomogla u više navrata. Također od srca zahvaljujem i laborantu Božidaru Bušetinčanu koji je uskočio kad god je trebala njegova stručna pomoć. Bez njih ovaj rad ne bi uspio. Najveća zahvala ide mojoj mentorici doc. dr. sc. Ireni Žmak. Hvala Vam na svim toplim riječima i utjehama, na svim osmjesima i napravljenim kavama te svom znanju koje ste mi prenijeli. Beskrajno ste mi uljepšali i olakšali zadnji period, najčešće najstresniji na fakultetu.

Hvala Pieteru, Jaschi i Nikici na uzorcima školjaka, prof. dr. sc. Jasni Lajtner s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu na pomoći pri determinaciji istih te prof. dr. sc. Janošu Kodvanju i Martinu Surjaku, mag. ing. na velikom trudu i vremenu prilikom provođenja ispitivanja u Laboratoriju za eksperimentalnu mehaniku.

Zahvaljujem i svojoj obitelji i prijateljima na potpori tijekom studija. No najveću zahvalu dobiva moj dečko. Miro, hvala ti na beskrajnom strpljenju i toleranciji, hvala što si tako divno podnosio sve moje uspone i padove i bio tu kad si mi najviše trebao.

Elizabeta Žalac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **ELIZABETA ŽALAC**

Mat. br.: 0035172167

Naslov rada na  
hrvatskom jeziku:

**BIOKOMPOZITI OJAČANI MORSKIM ŠKOLJKAMA ZA  
STOMATOLOŠKE PRIMJENE**

Naslov rada na  
engleskom jeziku:

**SEA SHELL BASED BIOCOMPOSITES FOR DENTAL  
APPLICATIONS**

Opis zadatka:

Biokompoziti su kompozitni materijali načinjeni od prirodnih vlakana i biološki nerazgradljivih polimera, od sintetičkih vlakana i biopolimera ili od prirodnih vlakana i biopolimera. Stoga su biokompoziti znatno prihvatljiviji za okoliš jer na njega manje negativno utječu i znatno ih se lakše reciklira nego ostale kompozite. Zbog njihove biokompatibilnosti istražuju se mogućnosti primjene u medicini i stomatologiji za izradu implantata. Međutim, mehanička i tribološka svojstva biokompozitnih materijala smatraju se jednim od najvažnijih ograničavajućih faktora u primjeni.

U ovom je diplomskom radu potrebno:

- 1) istražiti primjene biokompozita za dentalne implantate
- 2) usitniti suhe ljuštore različitih vrsta školjaka u odgovarajućem mlinu i opisati postupak
- 3) izabrati i objasniti izbor odgovarajuće polimerne matrice za dentalne implantate
- 4) u polimernu matricu dodati odgovarajuću količinu praha različitih vrsta školjaka kao ojačalo te tako dobiti različite vrste biokompozitnih materijala
- 5) od dobivenih biokompozita izraditi ispitne uzorke te na njima ispitati tlačnu čvrstoću, tvrdoću, mikrostrukturu i otpornost trošenju, uz opis svakog postupka ispitivanja
- 6) dobivene rezultate ispitivanja različitih vrsta biokompozita analizirati i donijeti zaključke.

U diplomskom radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

24. rujna 2015.

Rok predaje rada:

26. studenog 2015.

Predviđeni datumi obrane:

2., 3. i 4. prosinca 2015.

Zadatak zadao:

Doc. dr. sc. Irena Žmak

Predsjednica Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

# SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	VI
POPIS TABLICA .....	IXX
POPIS OZNAKA.....	X
SAŽETAK .....	XII
SUMMARY .....	XIII
1. Uvod.....	1
2. Biomaterijali.....	3
3. Kompozitni biomaterijali .....	5
3.1 Biokompoziti u stomatologiji .....	7
3.1.1 Dentalni amalgami .....	9
3.1.2 Umjetni zubi za mobilne nadomjestke .....	10
3.1.3 Kompozitni cementi .....	11
3.1.4 Smolasti kompozitni materijali .....	11
3.1.5 Kompozitni materijali u pedodonciji.....	12
4. Modeliranje mikromehanike biokompozita ojačanog česticama .....	14
4.1 Biomehanika u stomatologiji.....	14
4.2 Česticama ojačan biokompozit .....	15
4.2.1 Kompoziti s disperzijom .....	16
4.2.2 Kompoziti s velikim česticama .....	17
4.3 Mikromehanika česticama ojačanog biokompozita.....	17
5. Materijali i metode praktičnog dijela rada .....	22
5.1 Materijali.....	23
5.1.1. PMMA.....	24
5.1.2 Ljuštura školjaka .....	26
5.1.2.1 Građa morske školjke .....	26
5.1.2.2 Uzorci školjaka .....	28
5.2 Metode rada .....	29
5.2.1 Usitnjavanje ljuštura školjaka .....	30
5.2.2 Siten analiza čestica.....	31
5.2.3 Homogenzacija konstituenata.....	36
5.2.4 Prešanje biokompozita .....	39
5.2.5 Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje.....	40
5.2.6 Ispitivanje mikrotvrdoće kompozita.....	42
5.2.7 SEM analiza biokompozita .....	43
5.2.8 Ispitivanje tlačne čvrstoće biokompozita .....	44
6. Rezultati i analiza .....	46

6.1	Rezultati ispitivanja uzoraka na erozijsko trošenje.....	46
6.2	Rezultati morfologije uzoraka sem analizom .....	50
6.3	Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće.....	55
6.4	Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće biokompozita .....	57
ZAKLJUČAK.....		64
LITERTURA .....		66

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Kompozitni medicinski uređaji i pomagala .....	7
Slika 2.	Usporedba kompozitnog materijala s lijeve strane i dentalnog amalgama s desne .....	10
Slika 3.	Morfologija osnovnih vrsta ojačala u kompozitu [5].....	16
Slika 4.	Voightov (laminarni i vlaknasti) i Reussov model kompozita obzirom na tlačnu silu	18
Slika 5.	Modul elastičnosti u ovisnosti o udjelu i vrsti ojačala kompozita.....	19
Slika 6.	Numerički model biokompozita .....	21
Slika 7.	Slojevi školjke: a) periostrakum, b) oostrakum (b1 -prizmatični sloj, b2 – pločasti sloj) i c) hipostrakum .....	27
Slika 8.	Primjerci školjki s lijeva na desno: rijeka Mrežnica (Duga Resa), Atlantski ocean (Bahami), Sjeverno more (Nizozemska).....	28
Slika 9.	Uzorak školjaka prije usitnjavanja u mlinu (lijevo), i uzorak istih školjaka nakon usitnjavanja .....	30
Slika 11.	Uređaj za sitenu analizu čestica .....	33
Slika 12.	Histogramski prikaz rezultata sitene analize prvog uzorka .....	34
Slika 13.	Kumulativna granulometrijska krivulja prvog uzorka.....	35
Slika 14.	Histogramski prikaz rezultata sitene analize drugog uzorka .....	36
Slika 15.	Kumulativna granulometrijska krivulja prvog uzorka.....	36
Slika 16.	Prahovi nakon homogenizacije školjaka i PMMA ( <i>Codakia orbicularis</i> +PMMA s lijevo, <i>Cerastoderma edule</i> +PMMA desno).....	38
Slika 17.	Pneumet Press preša .....	39
Slika 18.	Usporedba gotovog ispitnog uzorka s početnim homogeniziranim prahom ( <i>Codakia orbicularis</i> +PMMA desno, <i>Cerastoderma edule</i> +PMMA lijevo) .....	40

Slika 19. Dio gotovih, isprešanih uzoraka (r.br. 1-8).....	40
Slika 20. Uređaj za erozijsko trošenje.....	41
Slika 21. Shema rotacijskog dijela uređaja (lijevo), uzorak u držaču uređaja (desno).....	41
Slika 22. Uređaj za ispitivanje mikrotvrdoće.....	42
Slika 23. Analiziranje mikrotvrdoće pomoću programa INSTRON ATA .....	42
Slika 24. Skenirajući elektronski mikroskop Tescan Vega 5136mm .....	43
Slika 26. Otpornost na erozijsko trošenje pri 15° .....	46
Slika 27. Otpornost na erozijsko trošenje pri 30° .....	47
Slika 28. Otpornost na erozijsko trošenje pri 60° .....	48
Slika 29. Otpornost na erozijsko trošenje pri 90° .....	49
Slika 32. Uzorak 6 uvećan 44 puta (lijevo) i 1560 puta (desno).....	51
Slika 33. Uzorak 8 uvećan 44 puta (lijevo) i 1530 puta (desno).....	52
Slika 34. Uzorak 10 uvećan 47 puta (lijevo) i 1510 puta (desno).....	52
Slika 35. Uzorak 12 uvećan 42 puta (lijevo) i 1520 puta (desno).....	53
Slika 36. Uzorak 14 uvećan 43 puta (lijevo) i 1490 puta (desno).....	53
Slika 37. Uzorak 16 uvećan 40 puta (lijevo) i 1530 puta (desno).....	54
Slika 38. Otisak dijamanta na uzorcima: referentni uzorak gore lijevo, uzorak 6 gore desno, uzorak 9 dolje.....	55
Slika 39. Usporedni dijagramski prikaz tvrdoće ispitnih uzoraka .....	56
Slika 41. Tlačna čvrstoća uzoraka s promjerom čestice od 50 do 100 Promjer čestice < 50 µm .	58
Slika 42. Tlačna čvrstoća za ojačanja u tipu <i>Codakia orbicularis</i> .....	58
Slika 43. Tlačna čvrstoća za ojačanja u tipu <i>Cerastoderma edule</i> .....	59
Slika 44. Modul elastičnosti uzoraka s promjerom čestice < 50 µm .....	60
Slika 45. Modul elastičnosti uzoraka s promjerom čestice 50-100 µm .....	61



Slika 46. Modul elastičnosti za ojačanja u tipu <i>Codakia orbicularis</i> .....	61
Slika 47. Modul elastičnosti za ojačanja u tipu <i>Cerastoderma edule</i> .....	62
Slika 48. Dijagram naprezanje-deformacija .....	62
Slika 49. Dijagram sila-pomak .....	63

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Youngov modul elastičnosti prema Voightovom i Reussovom modelu .....	18
Tablica 2. Mehanička svojstva materijala za implantate i živih tkiva .....	25
Tablica 3. Promjer pora na sitima .....	32
Tablica 4. Podaci o postavkama uređaja za sitenu analizu .....	32
Tablica 5. Rezultati prvog uzorka nakon prosijavanja čestica .....	34
Tablica 6. Rezultati drugog uzorka nakon prosijavanja čestica .....	35
Tablica 7. Određivanje udjela konstituenata biokompozita.....	37
Tablica 8. Prikaz uzoraka obzirom na vrstu školjke, udio praha školjki te veličini čestice .....	38
Tablica 9. Ispitni uzorci nakon prešanja.....	39
Tablica 10. Parametri ispitivanja na erozijsko trošenje .....	41
Tablica 11. Rezultati ispitivanja na erozijsko trošenje pod kutom od 15° .....	46
Tablica 12. Rezultati ispitivanja na erozijsko trošenje pod kutom od 30° .....	47
Tablica 13. Rezultati ispitivanja na erozijsko trošenje pod kutom od 60° .....	48
Tablica 14. Rezultati ispitivanja na erozijsko trošenje pod kutom od 90° .....	49
Tablica 15. Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće .....	55
Tablica 16. Rezultati tlačne čvrstoće ispitnih uzoraka.....	57
Tablica 17. Modul elastičnosti za ispitne uzorke.....	60

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
E	GPa	Youngov modul elastičnosti
$E_o$	GPa	Youngov modul elastičnosti ojačala
$E_m$	GPa	Youngov modul elastičnosti matrice
$V_o$	%	Volumni udio ojačala u kompozitu
$V_i$	%	Volumni udio konstituenta
$\rho_c$	kg/m <sup>3</sup>	Gustoća kompozita
$\rho_i$	kg/m <sup>3</sup>	Gustoća konstituenta
d	mm	Veličina čestice
$D_p$	mm	Razmak između disperziranih čestica
$\sigma_{ij}$	-	Tenzor naprezanja
$\epsilon_{kl}$	-	Tenzor deformacije
$\sigma$	MPa	Tlačna čvrstoća
F	N	Sila
A	mm <sup>2</sup>	Površina
S	N/mm <sup>2</sup>	Nagib linearnog dijela krivulje sila-pomak
u	mm	Pomak
t	mm	Debljina jezgre
G	GPa	Modul smicanja
$\xi$	-	Konstanta za opis geometrije čestice
$\eta$	--	Dopunski parametar Halpin Tsai metode

---

## SAŽETAK

---

Materijali za izradu dentalnih implantata moraju imati dobra mehanička i tribološka svojstva koja mogu podnijeti velike sile i naprezanja u usnoj šupljini koje mogu ići i do 1200 N. Međutim, upravo se mehanička i tribološka svojstva smatraju jednim od najvažnijih ograničavajućih faktora u primjeni. U radu su ispitivana mehanička i tribološka svojstva poli (metil-metakrilata) ili skraćeno PMMA kompozita ojačanog česticama morskih školjka. Načinjeno je 16 ispitnih uzoraka PMMA biokompozita s masenim udjelima čestica dviju vrsta školjaka u iznosu u 2 %, 6 %, 10 % i 14 %, te s veličinama čestica manjima od 50 µm te s veličinama čestica od 50 do 100 µm, a načinjen je i referentni uzorak koji se sastoji samo od PMMA s 0 % ojačanja, koji je služio za usporedbu rezultata.

Ispitivanja koja su se provodila na ispitnim uzorcima sastojala su se provjere mikrotvrdoće, otpornosti na trošenje, provjere tlačne čvrstoće te mikroskopiranja. Ispitivanje otpornosti na trošenje radilo se za 4 različita kuta trošenja i to 15°, 30°, 60° i 90°. Rezultati dobiveni ispitivanjem na trošenje pokazali su očekivanu najveću otpornost na ispitnim uzorcima s većim masenim udjelima čestica manjeg promjera, te najmanju otpornost na trošenje kod uzoraka s manjim masenim udjelima čestica većeg promjera. Rezultati mikroskopije pokazali su jednoličnu distribuciju sedimenta, bez naznaka aglomeracije. Ispitivanje mikrotvrdoće po Vickersu rezultiralo je manjom razlikom u povišenju mikrotvrdoće česticama ojačanih kompozita, a rezultati ispitivanja na tlačnu čvrstoću pokazali su neznatne promjene svojstava ispitnih uzoraka u odnosu na referentni. Razlog tome može biti premali udio čestica umetnutih u matricu kompozita. Ojačanje česticama morskih školjki, zbog njihovih izuzetnih svojstava doprinosi poboljšanju svojstava kompozita, a za to je potreban maseni udio veći od 10%.

Ključne riječi: biokompoziti, PMMA, morske školjke, dentalni implantati

## SUMMARY

Materials for production of dental implants must have mechanical and tribological characteristics that can endure heavy mouth forces, stress and strain, which can go up to 1200 N. However, mechanical and tribological characteristics are one of the most important limiting factors in application. In this work mechanical and tribological characteristics of Poly (Methyl-methacrylate) PMMA biocomposite strengthened by sea shells particles were tested. 16 tested PMMA biocomposites samples were made with 2 %, 6 %, 10 % and 14 % weight fraction for two types of sea shells with particle sizes less than 50  $\mu\text{m}$  and with particle sizes from 50 to 100  $\mu\text{m}$ . A referential sample that consists of only PMMA with 0 % reinforcement was also made and it was used for results comparison.

Research made on tested samples consisted of testing microhardness, wear test, compression test and microscopy. Wear test was made for four different wear angles (15°, 30°, 60° and 90°). Wear test results revealed expected highest resistance on tested samples with higher mass share of particles with smaller diameter, and lowest wear resistance on tested samples with lower mass share of particles with higher diameter. Microscopy results showed good, uniform dispersion of the particles inside biocomposite, without agglomeration warning. Microhardness test by Vickers showed a slight increase in hardness, while the compression test didn't show a significant difference in enhancing the compression properties of particulate reinforced biocomposite. The reason may be lower particle shares inserted in composite matrix. Sea shells particles are a good reinforcement material, and because of their exceptional characteristics they contribute to improvement of composite characteristics and in order to achieve that, weight content higher than 10 % is needed.

Key words: biocomposites, PMMA, sea shells, dental implants

## 1. UVOD

---

Dentalno liječenje danas spada u najčešći tip medicinske obrade ljudskog tijela. U suvremenoj stomatologiji stomatolozi se koriste preventivnim, terapijskim, korektivnim i restaurativnim zahvatima. Prema njihovim procjenama, samo za restaurativne zahvate u stomatološkoj djelatnosti potroši se od pola do tri četvrtine radnog vremena. Najčešće korišteni materijali su keramički i staklasti biomaterijali, metalni biomaterijali, nerazgradivi sintetički polimeri, biorazgradivi polimeri i tkiva, razne bioaktivne prevlake, a jedan od najzastupljenijih vrsta su kompozitni biomaterijali.

Biokompoziti su kompozitni materijali načinjeni od:

- prirodnih ojačala (biljnog ili životinjskog podrijetla) i biološki nerazgradljivih polimera nastalih derivacijama nafte (duromera ili plastomera),
- umjetnih (sintetičkih) ojačala i biopolimera (nastalih preradom biljaka),
- prirodnih ojačala i biopolimera (najekološkiji, zeleni kompoziti) [4].

Za primjenu biomaterijala od ključne su važnosti biokompatibilnost s tkivom, mehanički kontinuitet s okolnim koštanim tkivom, netoksičnost biomaterijala ili njihovih nusprodukata prilikom degradacije te niska cijena.

Kod kompozita u stomatologiji prednost se daje česticama ojačanim biokompozitima. Prema veličini čestica suvremeni kompoziti mogu biti:

1. nanofilni (čestice 0,005-0,01  $\mu\text{m}$ ),
2. mikrofilni (0,01-0,1  $\mu\text{m}$ ),
3. minifilni (0,1-1,0  $\mu\text{m}$ ),
4. midifilni (1,0-10  $\mu\text{m}$ ),
5. makrofilni (10-100  $\mu\text{m}$ ) i
6. megafilni (0,5-2,0 mm) [6].

Upravo zbog toga za ovaj rad izabrano je organsko ojačanje u obliku čestica praha morskih školjaka, budući da su ispitivanja na školjkama u nekim ranijim ispitivanjima pokazala iznimna

mehanička svojstva (Filetin T., Žmak I., Šolić S., Jakovljević S.: *Microhardness of mollusc seashell structures*, Karthick R., Sirisha P., Sankar Ravi M.: *Mechanical and tribological properties of PMMA-sea shell based biosomposite for dental purpose*, 2014).

Čestice koje su upotrijebljene u ovom radu spadaju u makrofilne, prema gore navedenoj podjeli, i kao takve ne mogu spadati u čestice za komercijalnu upotrebu. Zbog ograničenih resursa ispitivanja su rađena na 16 ispitnih uzoraka (plus referentni uzorak) s 4 različita masena udjela ojačala u polimernoj matrici (2 %, 6 %, 10 % i 14 %), s dva različita promjera čestica (<50  $\mu\text{m}$  i 50-100  $\mu\text{m}$ ), te od materijala dobivenih od dvije različite vrste školjaka (*Codakia orbicularis* s Bahama te *Cerastoderma edule* iz Sjevernog mora).

U nastavku rada detaljnije je prikazan opis biokompozita, dosadašnje primjene u stomatologiji, odnosno medicini općenito, modeliranje njegove mikrostrukture i mehaničkih svojstava, navedeni su i opisani materijali i metode korišteni u praktičnom dijelu rada, kao i analiza istih na samom kraju rada.

## 2. BIOMATERIJALI

---

Moderna znanost o biomaterijalima još uvijek je relativno mlada da bi se moglo pisati o nekoj značajnoj povijesti i bitnim trenucima razvoja i upotrebe. Međutim, svakako je bitno spomenuti par činjenica o tome kako su stari Rimljani, Kinezi i Asteci koristili zlato u stomatologiji prije više od 2000 godina. Osim toga u primjeni su tada bili i drveni zubi kao i staklene oči. Tek početkom 20. stoljeća polimerni i drugi umjetno proizvedeni materijali postali su dostupniji pa su posljedično povećana i eksperimentiranja na njima. Iako nije najsretnija referenca za spomenuti, potrebno je spomenuti kako je, unatoč nebrojenim stravičnim stvarima, Drugi svjetski rat omogućio i dobar dio razvoja biomaterijala, kao i medicine općenito. U navedenom periodu započela je primjena poli(metil-metakriolata), PMMA te su tada po prvi puta zabilježena i neka od bitnijih svojstava navedenog praha za kasniju primjenu ponajviše u stomatologiji [1]. Osim toga tada se došlo i na ideju o primjeni padobranskog platna u svrhu poboljšanja vaskularnih proteza, a padobransko platno se tada radilo od svile i drugih prirodnih materijala. Znanstvenici, kao ni liječnici tada još uvijek nisu znali za postojanje pojma „biomaterijal“.

Pojam „biomaterijal“ u okviru u kakvom ga danas znamo uveden je najvjerojatnije na Sveučilištu Clemson (Južna Karolina, SAD) u sklopu simpozija koji su se održavali 1960-ih i 1970-ih godina prošlog stoljeća [1]. Danas zahvaljujući tome postoje mnogi sveučilišni odjeli, znanstvena društva i slične grupacije koji su posvećeni biomaterijalima. Paralelno njima započeo je i intenzivan komercijalni razvoj biomaterijala u tvrtkama koje su biomaterijale počele masovnije implementirati u biomedicinske uređaje, razne lijekove, implantate, te medicinski pribor.

Iako su se biomaterijali prvenstveno koristili za medicinske primjene, također su veliki značaj ostvarili u ostalim znanstvenim segmentima poput kulture i uzgoja stanica, kod uređaja za rukovanje proteinima u laboratorijima, uređajima za reguliranje oplodnje goveda, te uzgoja kamenica i još mnogim drugim svrhama. Ono što sve te, naoko nespojive stvari veže u jedno jest interakcija između biološkog sustava i sintetičkih ili modificiranih prirodnih materijala.

Jedna od prvih definicija biomaterijala jest da su to nerazgradljivi materijali u sklopu nekog medicinskog uređaja koji međudjeluju s biološkim sustavom (Williams, 1987) [1].



Biomaterijali danas obuhvaćaju širok spektar materijala za primjenu u stomatologiji i medicini, a najčešći od njih su:

- metalni biomaterijali,
- keramički i staklasti biomaterijali,
- nerazgradivi sintetički polimeri,
- kompozitni biomaterijali,
- razgradivi polimeri,
- bioderivativni polimeri i tkiva,
- pasivne i bioaktivne prevlake i dr.

Mnogobrojni biomaterijali danas se uobičajeno koriste kao dio protetike u dentalnoj, ortopedskoj, kardiovaskularnoj, oftalmološkoj i rekonstruktivnoj kirurgiji [2]. Upravo je zato jedan od najbitnijih, ako ne i najbitniji zahtjev kod ovih materijala biokompatibilnost.

Biokompatibilnost je svojstvo materijala koje mu omogućava da obavlja određenu funkciju unutar organizma domaćina, pri čemu ne izaziva negativan odgovor. Biokompatibilnost materijala ovisi o nekoliko čimbenika: kemijskoj i fizikalnoj prirodi komponenti od kojih se sastoji, o vrsti i lokalizaciji tkiva na koja će se primijeniti, trajanju izloženosti i površinskim karakteristikama materijala.

Osim biokompatibilnosti ostali važni zahtjevi su mehanički kontinuitet s okolnim koštanim tkivom i netoksičnost kako samog biomaterijala tako i njegovih nusprodukata prilikom degradacije. Također su tu i dodatni zahtjevi poput bioaktivnosti, biodegradacije, otpornosti na infekcije, propustljivosti i sl. [2]

Kako je osnovni pojam koji će se voditi kroz čitav ovaj rad „biokompozit“, u sljedećem poglavlju diplomskog rada definirat će se najprije sam pojam te će se razjasniti njegova klasifikacija, karakteristike i dr.

### 3. KOMPOZITNI BIOMATERIJALI

---

Kompozitni materijali ili kompoziti su proizvedeni umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s jasnom granicom između njih. Posljedica je dobivanje materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe [3]. Kompozitni materijali mogu imati vrlo zanimljivu kombinaciju krutosti, čvrstoće, male gustoće, otpornosti na koroziju, tvrdoće i dr.

Ono po čemu su kompozitni materijali posebni u odnosu na ostale, konvencionalne materijale jest sljedeće:

- mogućnost izrade vrlo složenih oblika,
- smanjeni troškovi naknadne obrade dijelova,
- mogućnost spajanja dijelova tijekom samog postupka proizvodnje,
- dimenzijska stabilnost pri ekstremnim radnim uvjetima,
- otpornost na koroziju i još mnogo drugih prednosti [3].

Izraz „kompozit“ obično se odnosi na one materijale u kojima su zasebne faze, odnosno konstituenti razdvojeni na skali većoj od atomske i u kojima su svojstva poput modula elastičnosti izmijenjena u odnosu na homogene materijale. Prema tome, npr. staklenim vlaknima ojačani polimerni materijali, kao i neki drugi prirodni materijali poput kosti također spadaju u kompozite, ali legure kao što je bronca nikako ne spadaju u grupu kompozitnih materijala. Čak su i pjene kompoziti u kojima je jedan konstituent prazan prostor, šupljina. Većina prirodnih, bioloških materijala, zapravo po svojoj prirodi spada u kompozitne materijale.

Svi kompozitni materijali sastoje se od dva konstituenta, a to su matrica i ojačalo. Dok je ojačalo nosivi element kompozita te osigurava visoku čvrstoću, visok modul elastičnosti te otpornost na trošenje, matrica je tu da drži ojačala na skupu i povezuje ih, da ih štiti od vanjskih utjecaja te da prenosi opterećenja na ojačala. Osim toga matrica je odgovorna za ponašanje kompozita obzirom na okolne uvjete u kojima se on nalazi [4]. Dakle matrica u kompozitu ima veću plastičnost i žilavost, dok je ojačalo povećane čvrstoće. Kompoziti se izrađuju posebnim tehnološkim postupcima, ovisno o vrsti. Najčešće se najprije izrađuje ojačalo (čestice ili vlakna) koje se potom ugrađuje u matricu.

Matrice u kompozitima mogu biti: metalne – MMC (engl. *metal matrix composite*), keramičke – CMC (engl. *ceramic matrix composite*), i polimerne– PMC (engl. *polymer matrix composite*), dok se ojačala dijele na čestice (disperzije i velike čestice), vlakna, a postoje i sendvič konstrukcije te laminati koji spadaju u strukturne kompozite. Generalno postoje sljedeće vrste kompozita:



Skupina kompozita s česticama može se razgranati u dva smjera:

- kompoziti s velikim česticama i
- kompoziti s disperzijama,

dok se vlaknima ojačani kompoziti prema promjeru i karakteristikama vlakana dijele na:

- viskere,
- vlakna i
- žice.

Treća skupina naziva strukturni kompoziti i obuhvaća već ranije spomenute:

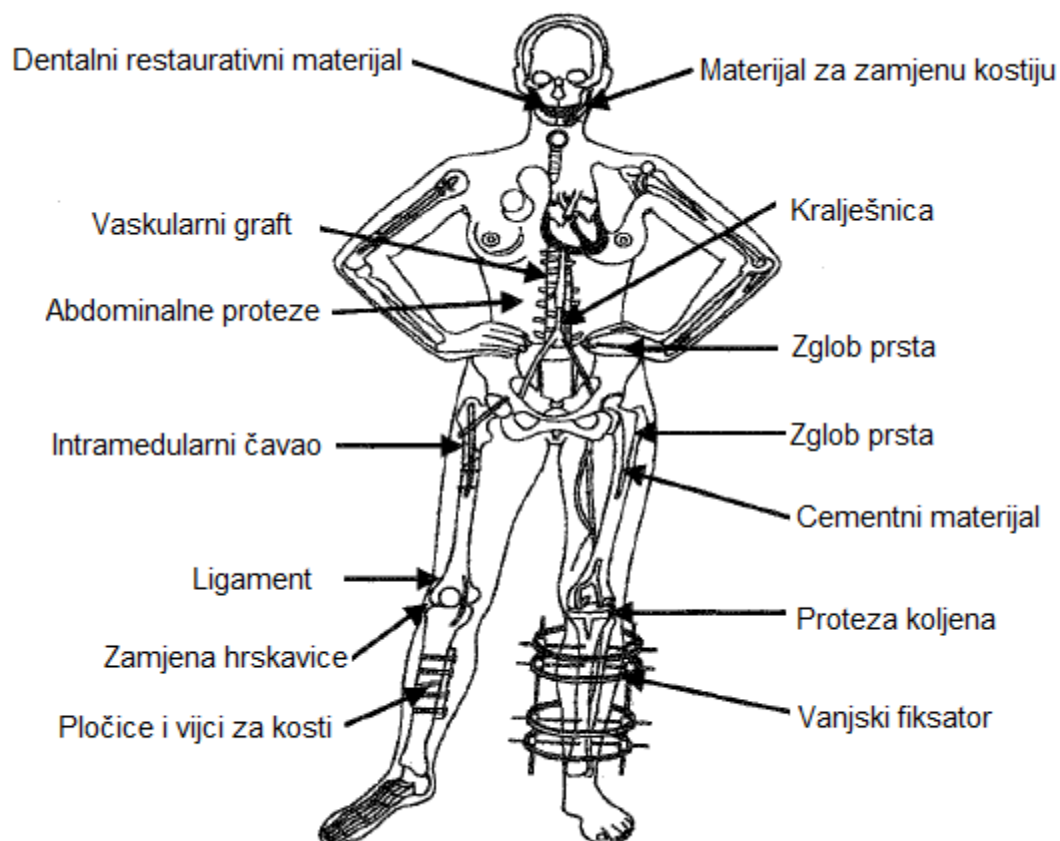
- slojevite kompozitne materijale, odnosno laminate,
- sendvič konstrukcije i
- stanična kruta tijela (pjene) [3].

Postoji velik broj vrsta i grupa kompozitnih biomaterijala s različitim namjenama. Do sada je ostvarena sinteza kompozitnih materijala tipa metal/metal, metal/polimer, metal/keramika, keramika/keramika, keramika/polimer, polimer/polimer kao i sve varijante njihovih kombinacija.

Kompozitni biomaterijali trenutno predstavljaju najinteresantnije biomaterijale kojima se može izvršiti reparacija koštanog tkiva.

### 3.1 Biokompoziti u stomatologiji

Kompozitni materijali nude brojne prednosti naspram tradicionalnih materijala u biomedicinskoj primjeni. Ljudsko tijelo može se podijeliti na meka i tvrda tkiva. Prema tome biomedicinska primjena kompozita može se podijeliti na kompozite za meka tkiva i kompozite za tvrda tkiva. U tvrda tkiva spadaju ljudske kosti, zubi i hrskavice. Na Slika 1 vidljiva je primjena na ljudskom tijelu samo nekih od medicinskih uređaja i pomagala načinjenih od kompozita.



Slika 1. Kompozitni medicinski uređaji i pomagala

Dentalno liječenje danas spada u najčešći tip medicinske obrade ljudskog tijela. U suvremenoj stomatologiji stomatolozi se koriste preventivnim, terapijskim, korektivnim i restaurativnim zahvatima. Prema njihovim procjenama, samo za restaurativne zahvate u stomatološkoj djelatnosti potroši se od pola do tri četvrtine radnog vremena. Nadomještanje zuba, bez obzira na razloge zašto su izgubljeni, obično se provodi iz estetskih razloga ili uspostavljanja žvačne funkcije. Iz ovih okolnosti proizlazi nužnost i važnost poznavanja svojstava stomatoloških materijala te tehnologije njihove primjene. Stomatolozi kao i njihovi tehničari dnevno se susretnu s mnogo različitih vrsta materijala pa im je neophodno poznavati kako njihova mehanička, tako i fizikalna, kemijska i biološka svojstva. Najveći broj pogrešaka u stomatološkoj praksi povezan je upravo s pogrešnim izborom materijala. Neki od materijala namijenjeni su za stalnu ili tek privremenu primjenu u ustima, dok su drugi namijenjeni samo za laboratorijsku primjenu. Bez obzira na vrstu primjene cilj je da svi materijali budu što trajniji, a svojstva postojana u vrlo promjenljivoj okolini. Naime uvjeti u usnoj šupljini nisu nestabilni. Materijali stoga trebaju izdržati promjene u temperaturi, kiselosti, vlažnosti, tlaku i mnogo drugih uvjeta. Činjenica je kako normalna temperatura u usnoj šupljini varira od 32 °C pa do 37 °C, međutim unošenjem različite hrane i pića temperatura može varirati u rasponu od 0 °C pa sve do 70 °C. Također, uobičajena pH-vrijednost sline je od 4 do 8,5, no kisela pića, pa čak i lijekovi utječu na raspon pH-vrijednosti od čak 2 do 11 [6]. Prema svemu navedenom od ključne je važnosti poznavanje fizikalnih, električnih te mehaničkih svojstava budućih materijala namijenjenih za stomatološku primjenu. U nastavku su navedena neka od ključnih svojstava prilikom izbora dentalnog materijala:



Sastav kompozitnog materijala u restaurativne stomatološke svrhe jednak je sastavu za generalnu primjenu kompozita, a sastoji se od organske matrice, anorganskih čestica ojačala te međugraničnog vezivnog sredstva u što su uključeni stabilizatori boje, inhibitori, pigmenti, aktivatorski sustav. Doba dentalnih kompozita započelo je 50-ih godina prošlog stoljeća nakon miješanja Bis-GMA (Bowen monomer) s razrijeđenim monomerom i dodavanjem stakla ili silikatnog stakla praha u smjesu. Kompoziti su pokazivali vrlo grube teksture površina i zbog relativno grubih čestica punila, bili su skloni trošenju. Problem hrapavosti površine se pokušao riješiti uvođenjem kompozita s mikropunjenjem česticama srednje veličine 40 nm. U sljedećim potpoglavljima dan je opis danas najčešćih primjena biokompozita u stomatologiji.

### ***3.1.1 Dentalni amalgami***

---

Prvi materijali koji su se upotrebljavali u restaurativnoj stomatologiji bili su dentalni amalgami. Uobičajeni dentalni amalgami u upotrebi su već duži niz godina, a imaju i pozitivne i negativne strane. Pozitivne strane su otpornost na djelovanje velikih žvačnih sila, odnosno otpornost na trošenje zatim jednostavna primjena, a na kraju i pristupačna cijena. Negativna svojstva u najvećoj mjeri se odnose na mogućoj toksičnosti, a osim toga dentalni amalgami skloni su koroziji, nemoguće ih je vezivati za tvrda zubna tkiva, a estetski nisu potpuno prihvatljivi, zbog tamne boje naspram svijetlih zubi. Temeljni kemijski sastojci dentalnih amalgama su živa (Hg), kositar (Sn) i srebro (Ag). Generalno gledajući dentalni amalgami moraju zadovoljiti tri fizikalna svojstva: svojstvo tečenja, odnosno pritiskne deformacije amalgama tijekom vremena (deformacija najviše 3 %), zatim tlačna čvrstoća (80 MPa tijekom jednog sata) te dimenzijske varijacije amalgama. Također je ovdje bitno spomenuti i korozijsku postojanost jer korozija zbog kemijskih reakcija i elektrokemijskih zbivanja oštećuje površinski sloj amalgama, čime se on oslabljuje i time postaje podložniji trošenju uslijed žvačnih sila [13].

Prvi materijal koji je ispunjavao sve tražene zahtjeve bio je kompozitni materijal koji je bio načinjen od organske matrice i anorganskog punila. Navedeni kompozit ne sadrži metale, toplinski je inertan te je sposoban vezivati se za tvrda zubna tkiva, a zadovoljavajući je i s estetske strane (slika 2). Stoga dentalne amalgame danas u najvećoj mjeri zamjenjuju kompozitni materijali.



**Slika 2. Usporedba kompozitnog materijala s lijeve strane i dentalnog amalgama s desne**

Međutim unatoč brojnim svojstvima kompozitni materijal u ulozi dentalnog amalgama ima i svoje nedostatke, a to su stezanje tijekom polimerizacije te posljedično nastajanje rubnih pukotina, kao i složenost izrade kompozitnog materijala.

### ***3.1.2 Umjetni zubi za mobilne nadomjestke***

Umjetni zub koji nadomješta prirodan mora se uklopiti u usnu šupljinu tako da svojim oblikom, položajem, veličinom i bojom bude što vjerniji prirodnom zubu. U starome vijeku zubi su se pokušavali nadomještati od drveta, kosti i sedefa ili zubima raznih životinja. Nakon dugačke ere porculana i keramike kao zubnih nadomjestaka, početkom 20. stoljeća u upotrebu su došli polimeri koji su i danas u potrebi. Općenito, umjetni zubi se danas najčešće i dalje izrađuju od keramike, polimera, odnosno akrilata te od kompozita.

Kompozitni materijali u svojstvu umjetnih zubi podijeljeni su u 2 generacije. Prvu čine materijali koji sadrže UDMA (uretan dimetakrilat) koji služi kao organska komponenta. Glavno svojstvo mu je niska viskoznost. Anorgansko punilo povećava mu tvrdoću i krutost, a nedostatak navedenog kompozita je smanjena otpornost upijanja pigmenta na površinu materijala. U drugu generaciju kompozita kao umjetnih zubi spadaju nanohibridni kompoziti s anorganskim punilom. Hibridna značajka se ovdje odnosi na dva tipa materijala (kompozit i PMMA), a spajajući takve dvije strukture materijala u jednu nastoje se dobiti dobra mehanička svojstva i zadovoljavajuća estetika [14]. Druga generacija dentalnih kompozita nastojala je otkloniti nedostatke do tada konvencionalnih kompozita koji su imali tendenciju promjena boje i nakupljanja plaka.

Kompozitni materijali druge generacije koji se po karakteristikama nalaze između keramičkih i akrilatnih materijala trenutno su najbolji izbor za materijal umjetnog zuba.

### ***3.1.3 Kompozitni cementi***

---

Kompozitni cementi koriste se, među ostalim materijalima za učvršćivanje fiksno-protetskih nadomjestaka i za direktno pričvršćivanje ortodontskih bravica. Najčešće se upotrebljavaju autopolimerizirajući kompoziti čija se organska matrica sastoji od aromatskih diakrilata sa zrcima ojačala veličine od 0,2 do 30  $\mu\text{m}$ .

### ***3.1.4 Smolasti kompozitni materijali***

---

Smolasti kompozitni materijali mogu se klasificirati obzirom na veličinu čestice ojačala te količinu ojačala. Posljednjih godina dogodila su se značajna poboljšanja smanjivanjem veličine i povećanjem kvalitete čestica punila, poboljšanjem adhezije između punila i organske matrice, a uvođenjem monomera niske molekularne mase poboljšana je polimerizacija i rukovanje kompozitnim materijalom [6]. Prema tome, danas se ovi kompoziti mogu podijeliti na:

- kompozitne materijale s mikropunilom,
- hibridne kompozitne materijale,
- mikrohibridne kompozitne materijale
- pakirajuće kompozitne materijale i
- tekuće kompozitne materijale.

Kompoziti s mikropunilom (mikrofilni) imaju anorganske čestice veličine od 0,4 - 0,1  $\mu\text{m}$ , a volumni postotak punila između 35 i 50 %. Hibridni kompoziti imaju anorganske čestice veličine od 1 - 3  $\mu\text{m}$ , a volumni udio punila između 70 i 77 %. Mikrohibridni kompoziti imaju anorganske čestice veličine između 0,4 i 0,8  $\mu\text{m}$ , a volumni udio punila od 56 – 66 %. Pakirajući kompoziti imaju anorganske čestice veličine između 0,7 i 20  $\mu\text{m}$ , a volumni udio punila od 48 –



65 %. Tekući kompoziti imaju anorganske čestice veličine između 0,04 i 1  $\mu\text{m}$ , a volumni udio punila od 44 - 54 % [6].

Kliničke indikacije za uporabu pojedinog kompozitnog smolastog materijala značajno ovise o njegovu sastavu, veličini čestica, masenom i volumnom udjelu punila, te fizikalnim i mehaničkim svojstvima. Tako su hibridni smolasti kompoziti nastali kao potreba da se ujedine prednosti dobre površinske poliranosti kompozitnih smola s mikropunilom i visoka otpornost na površinsko trošenje kompozitnih smola s većim česticama. Mikrohibridni materijal nastao je zbog potrebe da se materijal povećanih mehaničkih svojstava upotrijebi i u području prednjih zubi, s težnjom da uz to iskaže viši stupanj površinske poliranosti od hibridnog materijala. Tekući smolasti materijali odlikuju se niskom viskoznošću i niskim modulom elastičnosti što im daje sposobnost apsorpcije naprezanja pa se prema tome koriste primjerice pri malim defektima cakline i dentina, defektima u cervikalnom području, različitim premazima, kod mikrokaviteta i dr. [6] Pakirajući smolasti kompozitni materijal pojavio se kao jedna od zamjena dentalnih amalgama, no njihova upotreba nije zaživjela zbog drugih podvrsta kompozitnih smolastih materijala koje pokazuju bolja mehanička svojstva.

### ***3.1.5 Kompozitni materijali u pedodonciji***

Kompozitni materijali također imaju široke indikacije u pedodonciji, osobito za ispune mlječnih i mladih trajnih zuba, dogradnje nakon traumatske ozljede zuba te estetske korekcije različitih defekata krune zuba [6]. Suvremeni kompozitni materijali na tržištu uključuju konvencionalne materijale, tekuće kompozite te tzv. materijale koji se mogu pritiskom zgusnuti odnosno kondenzirati. Prema veličini čestica suvremeni kompoziti mogu biti:

1. nanofilni (čestice 0,005-0,01  $\mu\text{m}$ ),
2. mikrofilni (0,01-0,1  $\mu\text{m}$ ),
3. minifilni (0,1-1,0  $\mu\text{m}$ ),
4. midifilni (1,0-10  $\mu\text{m}$ ),
5. makrofilni (10-100  $\mu\text{m}$ ) i

6. megafilni (0,5-2,0 mm).

Konvencionalne kompozite predstavljaju mikrofilni materijali (Silux Plus, Helioprogress, Heliomolar RO, Durafil VS i dr.) čije su čestice punila (40 - 50 % mase ili 25 - 35 % volumena) slične veličine. Ti se kompoziti daju dobro polirati, međutim imaju lošija mehanička svojstva od hibridnih kompozitnih materijala koji kombiniraju mikrofilne čestice punila s većima.

Postoji još niz primjera upotrebe kompozitnih materijala u stomatologiji, no u prethodnim potpoglavljima nabrojeni su samo najčešći.

## 4. MODLIRANJE MIKROMECHANIKE BIOKOMPOZITA OJAČANOG ČESTICAMA

---

Mehanička svojstva mnogih kompozitnih materijala ovise o strukturi i to na dosta kompleksan način. Biokompoziti su kompozitni materijali načinjeni od:

- prirodnih ojačala (biljnog ili životinjskog podrijetla) i biološki nerazgradljivih polimera nastalih derivacijama nafte (duromera ili plastomera),
- umjetnih (sintetičkih) ojačala i biopolimera (nastalih preradom biljaka),
- prirodnih ojačala i biopolimera (najekološkiji, zeleni kompoziti) [4].

Rezultat ovog rada bit će biokompozit kojeg prema gornjoj podjeli možemo svrstati u prvu grupu – biokompozit s prirodnim ojačalom životinjskog podrijetla, jer će se ojačalo raditi od usitnjenih ljuštura morskih školjka, te biološki nerazgradljivog polimera, odnosno poli(metil-metakrilata), skraćeno PMMA.

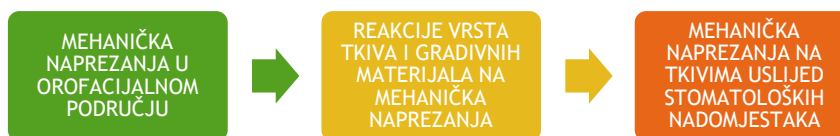
Svojstva kompozitnih materijala najviše ovise o strukturi njih samih. No, preciznije, svojstva kompozita, gledajući na njihovu strukturu ovise o:

- obliku, veličini i raspodjeli konstituenata,
- volumnom udjelu konstituenata,
- svojstvima konstituenata,
- načinu povezivanja konstituenata, odnosno o prirodi i jakosti veza između njih [4].

### 4.1 Biomehanika u stomatologiji

---

Biomehanika je područje koje se bavi primjenom mehanike na biološke sustave. Mehanika živih sustava proučava analizu naprezanja, određivanje mehaničkih svojstava, dinamiku tekućina, prijenos topline i masa. Biomehanika u stomatologiji sastoji se od tri osnova pravca [12]:



Kod biomehanike samog zuba vrlo su bitni sljedeći faktori:

- naprezanje i njegovi temeljni oblici (u vidu žvačnih sila i prisutnog opterećenja),
- elastičnost i viskoelastičnost gradivnog elementa,
- žilavost,
- dinamička izdržljivost,
- tvrdoća.

Govori li se o naprezanjima kojima zubi mogu biti podvrgnuti, valja spomenuti vlačno, tlačno i smično naprezanje. Naprezanje se definira kao odgovor tijela ili materijala na utjecaj vanjske sile, stvaranjem u materijalu ili tijelu unutrašnje sile, jednake po intenzitetu, a suprotne po smjeru vanjske sile [6]. Pojavom naprezanja dolazi i do deformacije, posebno u pričvršnim vlaknima opterećenog zuba koja posjeduju amortizirajuća svojstva. Odnos između naprezanja i deformacije prikazan je u istoimenom dijagramu, gdje se jasno vide elastične i plastične deformacije zuba.

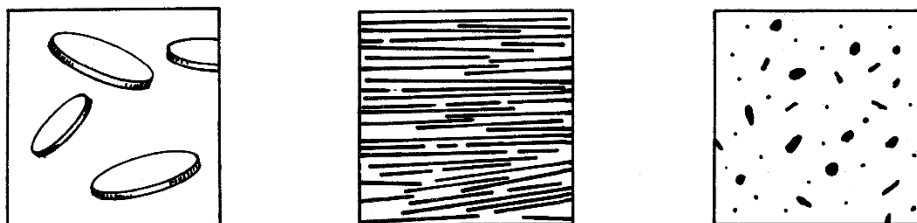
Mora se spomenuti kako zubi, kao i ni kosti u ljudskom tijelu nisu izotropni materijali. To su složeni materijali čija je karakteristika anizotropnost, što zapravo označava prisutnost različitih mehaničkih svojstava u istome materijalu [12].

Žvačne sile bitan su čimbenik na biomehaniku zubi kao i okolnih tkiva. Osim žvačnih sila, sile u uzdužnoj osi zuba javljaju se i uslijed gutanja, govora i međusobnih zubnih kontakata, no u značajno manjoj mjeri nego što je to prilikom žvakanja.

## 4.2 Česticama ojačan biokompozit

Kod kompozita s česticama diskretne jednolično raspoređene čestice – tvrd i krhak materijal, obavijene su mekanijom i duktilnijom matricom. Svaka od vrsti ojačala može varirati veličinom i

oblikom unutar kompozita. Primjerice čestice mogu biti sfernog, elipsoidnog, poliedarskog ili nepravilnog oblika (Slika 3).



Slika 3. Morfologija osnovnih vrsta ojačala u kompozitu [5]

Kod kompozita s disperzijom povećanje čvrstoće rezultat je ekstremno malih čestica disperzirane faze jer su one zaslužne za usporavanje gibanja dislokacija dok je kod velikih čestica povećanje mehaničkih svojstava poboljšano djelovanjem samih čestica.

Kako je ranije spomenuto, obzirom na veličinu čestica i način na koji one utječu na svojstva kompozita, ova vrsta kompozita dijeli se na kompozite s disperzijom i kompozite s velikim česticama. Razlike između navedenih podskupina očituju se u promjeru čestica ili u volumnom udjelu čestica. Čestice do promjera  $0,1 \mu\text{m}$  upotrebljavaju se kod kompozita s disperzijom, a čestice s promjerom većim od  $1,0 \mu\text{m}$  gradivne su tvari kompozita s velikim česticama. Također, svi volumni udjeli do  $V_o=0,15$  upućuju na to da se radi o kompozitima s disperzijom, dok se kod volumnih udjela viših od  $0,20$  radi o kompozitima s velikim česticama [3].

#### 4.2.1 Kompoziti s disperzijom

Kod disperzijom ojačanih kompozita promjer čestica iznosi od 10 do 250 nm. Zbog tako malog promjera ove čestice sprečavaju gibanje dislokacija i time doprinose ojačavanju kompozita, što je ujedno i najbitnija značajka navedene podvrste kompozita. Za optimalna svojstva dovoljna je mala količina disperziranog materijala, do svega 15 %.

Prilikom izbora dispergenata potrebno je voditi računa o sljedećem:

- dispergirana faza treba biti djelotvorna zapreka klizanju, odnosno smicanju,

- materijal dispergenta treba biti optimalne veličine, oblika, raspodjele i udjela,
- materijal dispergenta treba biti što manje topljivosti u materijalu matrice, a također ne smije dolaziti do kemijskih reakcija između dispergenta i matrice,
- između matrice i raspršenog materijala treba biti dobra povezanost [3].

O učinkovitosti disperzije govori niz varijabli: veličina čestica,  $d$ , volumni udio čestica,  $V_o$  te razmak između disperziranih čestica,  $D_p$ . Njihov međusobni odnos prikazan je sljedećom jednačinom:

$$D_p = \frac{(1 - V_o)2d^2}{V_o} \quad (1)$$

#### 4.2.2 Kompoziti s velikim česticama

Ova podskupina kompozita sadrži veće udjele velikih čestica u svom sastavu koje izravno ne sprečavaju gibanje dislokacija. Njihov cilj je postizanje kombinacija svojstava kojima nije primarna svrha osiguranje čvrstoće. Svojstva kompozita s velikim česticama ovise o relativnim udjelima pojedinih konstituenata. Neka od svojstava mogu se izračunati pomoću izraza za zakon miješanja, no, primjerice tvrdoća i čvrstoća zahtijevaju drugačije metode. Primjer je izračun gustoće kompozita s velikim česticama gdje su  $\rho_c$  i  $\rho_i$  gustoća kompozita, odnosno gustoće pojedinih konstituenta, a  $V_i$  volumni udjeli pojedinih konstituenata:

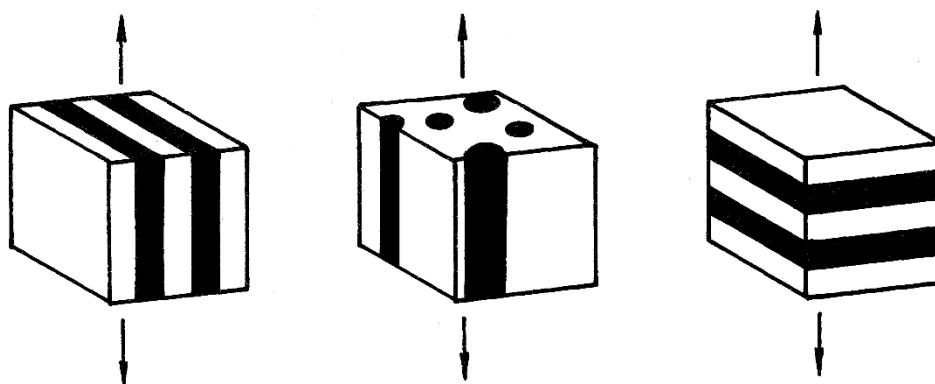
$$\rho_c = \sum V_i \cdot \rho_i \quad (2)$$

#### 4.3 Mikromehanika česticama ojačanog biokompozita

Za određene primjene poželjno je koristiti kompozite ojačane česticama s različitim mehaničkim svojstvima. To je moguće mijenjanjem veličine, oblika i volumnog udjela čestica, kao i kombinacijama čestica i matrice različitih svojstava.

Kako je na početku spomenuto, mehanička svojstva mnogih kompozitnih materijala ovise o strukturi i to na dosta kompleksan način. Međutim, za neke strukture je predvidljivost svojstava

vrlo jednostavna. Najjednostavniji prikazi strukture kompozita su Voightov model i Reussov model, kako je prikazano na sljedećoj slici:



Slika 4. Voightov (laminarni i vlaknasti) i Reussov model kompozita obzirom na tlačnu silu [5]

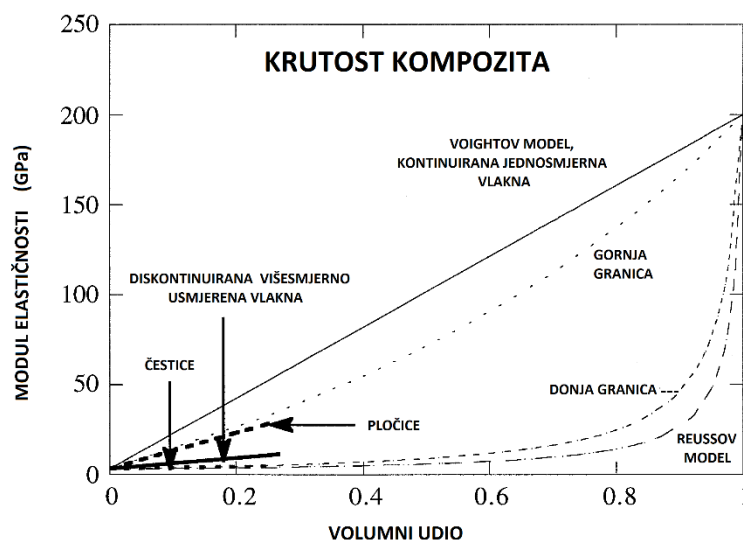
Svijetli i tamni dijelovi na prikazu svakog modela predstavljaju različite konstituente kompozita. Suprotno većini ostalih kompozitnih struktura, vrlo je jednostavno izračunati krutost budućeg materijala pomoću ova dva, odnosno tri modela. Naime kod Voightovih strukturnih modela deformacije su iste kod oba konstituenta, a kod Reussovog modela je pak naprezanje isto za oba konstituenta. Usporedba izraza za računanje krutosti kompozita, odnosno Youngovog modula elastičnosti,  $E$ , prema Voightovom i Reussovom modelu kompozita je dana u sljedećoj tablici:

Tablica 1. Youngov modul elastičnosti prema Voightovom i Reussovom modelu

Youngov modul elastičnosti, $E$		
Voightov model	$E = E_o \cdot V_o + E_m \cdot (1 - V_i)$	(3)
Reussov model	$E = \left[ \frac{V_o}{E_o} + \frac{(1-V_o)}{E_m} \right]^{-1}$	(4)

Izraz za krutost prema Voightovom modelu povezan je sa zakonom miješnja (engl. *rule of mixtures*). Također, iz navedenih izraza može se zaključiti kako je Youngov modul elastičnosti,  $E$ , prema Reussovom modelu manji od onog dobivenog preko Voightovog modela. Na dijagramu

(Slika 5) prikazan je modul elastičnosti u ovisnosti o volumnom udjelu ojačala za Voightov i Reussov model, kao i za izotropan raspored ojačala oblika čestice, pločica i vlakana u matrici.



Slika 5. Modul elastičnosti u ovisnosti o udjelu i vrsti ojačala kompozita

Kompozitni materijali su anizotropni. Anizotropnost je različitost fizikalno-mehaničkih svojstava u ovisnosti o smjeru za razliku od izotropnosti gdje je tijelo homogeno, a svojstva su mu jednaka u svim smjerovima.

Ranije je već navedeno kako je vrlo bitan oblik ojačala u kompozitu. Iz dijagrama na Slika 5 je vidljivo kako su se u izotropnim materijalima pločaste čestice pokazale kao najefektivnije za povećanje krutosti kompozita. Iza njih slijede vlaknima ojačani kompoziti, a najmanje povećanje krutosti kompozita zabilježeno je od kompozita ojačanog sfernim česticama, jer je kod njih raspored čestica kao i njihov oblik u principu proizvoljan. Iako nije uvijek pravilo, olakšavajuća činjenica je ta što su u većini slučajeva čestice približno sličnog oblika i veličine, kao i da su općenito homogeno raspoređene po uzorku. Uz sve navedeno, još je moguća i pojava poroznosti u matrici, česticama ili na dodirnoj površini čestica i matrice. Iz svih ovih činjenica proizlazi zaključak da je skoro nemoguće napraviti model, bilo analitički ili numerički koji bi realno predstavio mikrostrukturu česticama ojačanog kompozita [2].

Danas postoje poluempirijske, numeričke i analitičke metode proračuna svojstava česticama ojačanog kompozita [17]. Kod poluempirijskih metoda najpoznatija je iz Mehanike kompozitnih materijala Halpin Tsai metoda. Ona služi za određivanje elastičnih karakteristika



kompozitnih materijala. Prema navedenoj metodi elastične karakteristike računaju se prema sljedećoj jednadžbi:

$$M = M_m \frac{1 + \xi \eta V_o}{1 - \eta V_o} \quad (5)$$

Gdje je  $M$  odgovarajuća konstanta kompozita ( $E$ ,  $G$  ili  $\nu$ ),  $M_m$  odgovarajuća konstanta materice ( $E_m$ ,  $G_m$  ili  $\nu_m$ ),  $V_o$  volumni udio čestica u kompozitu,  $\xi$  konstanta koja uzima u obzir geometriju čestice, raspored i karakter opterećenja, a  $\eta$  je dopunski parametar koji se definira kao:

$$\eta = \frac{\left(\frac{M_o}{M_m} - 1\right)}{\left(\frac{M_o}{M_m} + \xi\right)} \quad (6)$$

gdje je  $M_o$  odgovarajuća konstanta čestice ( $E_o$ ,  $G_o$  ili  $\nu_o$ ). Vrijednost parametra  $\xi$  najprije se određuje proizvoljno dok se ne dobije vrijednost koja se poklapa s rezultatima eksperimenata. Postoje dva krajnja slučaja vezana uz navedeni izraz. Jedan je vezan uz slučaj kad je  $\xi=0$ . Tada jednadžba (5) u obliku modula elastičnosti postaje:

$$E = \left[ \frac{V_o}{E_o} + \frac{(1 - V_o)}{E_m} \right]^{-1} \quad (7)$$

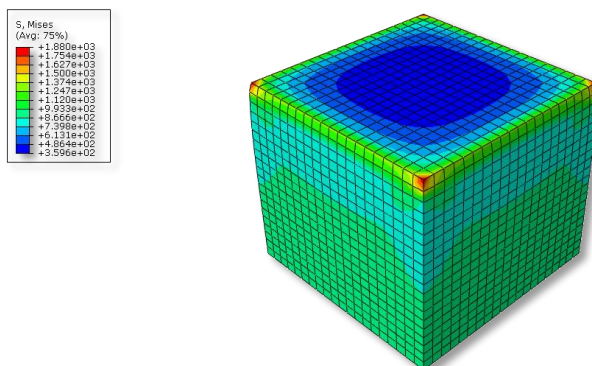
što se poklapa s gore navedeni Reusovim modelom. Navedena jednadžba predstavlja donju granicu koja je od ranije u mehanici kompozitnih materijala poznata kao obrnuti zakon miješanja. Drugi krajnji slučaj je kad  $\xi$  teži u beskonačnost. Tada se dobiva gornja granica, poznatija i kao zakon miješanja u obliku jednadžbe:

$$E = E_o \cdot V_o + E_m \cdot (1 - V_o) \quad (8)$$

koja je od ranije poznata kao Voightov model. Inače, poznato je kako se modul elastičnosti čestičnog kompozita ne može odrediti klasičnim pristupima. Upravo zato dobra je Halpin Tsai metoda koja se sastoji u osnovi od jednostavne matematičke formule, a rezultate je moguće dobiti i već u prvoj aproksimaciji. Od analitičkih metoda valja spomenuti Mori-Tanaka analizu, Torquatovu, a osim njih postoji još nekoliko klasičnih koje se spominju u literaturi [2]. Analitičke metode su u slučaju trodimenzionalne problematike dosta ograničene činjenicom da se rijetko možete dobiti rješenje problema u zatvorenom obliku. No ukoliko se uvedu

ograničenja poput iste veličine za sve čestice, onda prethodno spomenute dvije analize sasvim dobro mogu opisati i predvidjeti plastična ponašanja čestičnog kompozita, uzimajući u obzir da su dobivena rješenja samo približna, više ili manje točna. Numeričke metode od sve tri navedene pokazuju najveću razinu primjenjivosti prilikom rješavanja problematike 3D modela kao što je slučaj kod česticama ojačanih kompozita. Od numeričkih metoda daleko je najkorištenija metoda konačnih elemenata. Navedena metoda je diskretna metoda, a zasniva se na fizičkoj diskretizaciji razmatranog elementa gdje je osnova konačni element. U principu se svodi na to da se kontinuum s beskonačno mnogo stupnjeva slobode zamjenjuje diskretnim modelom međusobno povezanih konačnih elemenata s konačnim i definiranim brojem stupnjeva slobode. Na ovaj način se analizom pojedinih elemenata uz pretpostavku o njihovoj povezanosti analizira cjelina [16].

Pristup određivanju numeričkog modela može biti dosta kompleksan s obzirom na zahtjeve koje model treba zadovoljiti. Pema tome optimalno rješenje su modeli s relativno realnim prikazom mikrostrukture, a čiji su rezultati proračuna dovoljno dobri da mogu biti prihvaćeni kao relevantni. Na sljedećoj slici (Slika 6) prikazan je numerički model PMMA biokompozita s ojačalom u vidu čestica morskih školjaka. Zbog složenosti analize za model je poslužio 3D element koji vrlo dobro opisuje realni materijal dobiven u kasnijem praktičnom dijelu rada unutar programa Abaqus. Model je podvrgnut opterećenjima do  $950 \text{ N/m}^2$ , uz uklještenje gornje površine čine se simulira utjecaj žvačnih sila na gornji red zubi. Analiza je rađena po Von Misesu, za pretpostavku elastičnosti biokompozita veću od referentne, (u ovom slučaju za  $E=1411 \text{ MPa}$ ). Iz slike su vidljiva velika naprezanja u materijalu, što je ujedno i posljedica velikog očekivanog modula elastičnosti.



Slika 6. Numerički model biokompozita

## 5. MATERIJALI I METODE PRAKTIČNOG DIJELA RADA

---

Praktični dio diplomskog rada vezan je uz konkretnu izradu biokompozita za dentalnu primjenu. Ono što je u ovom diplomskom radu potrebno jest redom:

1. Usitniti suhe ljuštore različitih vrsta školjka u odgovarajućem mlinu,
2. Izabrati odgovarajuću polimernu matricu i ojačalo,
3. Odgovarajuće količine ojačala dodati u maticu te dobiti različite vrste biokompozita,
4. Od dobivenih biokompozita izraditi ispitne uzorke te na njima ispitati čvrstoću, tvrdoću, mikrostrukturu te otpornost na trošenje,
5. Analizirati rezultate.

Svaki od navedenih koraka sastoji se i od podzadataka, a neki koraci zahtijevali su i predpripreme materijala kako bi krajnji rezultat, kao i analiza istog bio što vjerodostojniji.

U sljedećim potpoglavljima detaljnije su opisani svi koraci u radu, korišteni materijali i razlozi zbog kojih su izabrani za korištenje kao i svi postupci prilikom izrade krajnjeg materijala.

## 5.1 Materijali

---

U prethodnim poglavljima objašnjena je primjena biokompozita u stomatologiji. Općenito su kompozitni materijali veoma bitna stavka restaurativne stomatologije. To je grana stomatologije koja se bavi složenim intervencijama na oboljeloj ili traumatski oštećenoj pulpi. Pojednostavljeno, restaurativna stomatologija bavi se nadogradnjom zubi kako bi se obnovile funkcije žvakanja ili u estetske svrhe.

Kompoziti koji se koriste moraju zadovoljavati mnoga svojstva koja ne ovise samo o sastavu i međusobnom odnosu pojedinih sastojaka u kompozitnome materijalu nego i o odnosu toga materijala prema promjenjivim uvjetima u usnoj šupljini. Temperatura u usnoj šupljini varira između 32 i 37 °C, ovisno o vanjskoj temperaturi i otvaranju usta. Međutim, unošenjem različite hrane i pića temperatura može dosegnuti i raspon od 0 do 70 °C. Vrijednost pH sline pritom varira od 4 do 8,5. Kisela pića ili neki lijekovi mogu taj pH znatno promijeniti, pa su tako zabilježene vrijednosti pH sline u rasponu od 2 do 11. Žvačno pritisno naprezanje na površini zuba ili restaurativnog materijala može biti neznatno, ali i dosegnuti veličinu od 50 N/mm<sup>2</sup> [6].

Kako je u prethodnim poglavljima već pojašnjeno, danas se u stomatologiji koriste brojni polimeri, kako u vanjskoj, tako i u unutarnjoj restaurativnoj kirurgiji, što zbog estetski prihvatljivog izgleda navedenih materijala, što zbog njihovih fizikalnih i mehaničkih svojstava. Biokompoziti načinjeni od polimera su vrlo male gustoće i zbog toga ih medicina jako voli. Koriste se kao mostovi i krunice, dentalni cementi, ortodontske bravice, vanjski fiksatori i dr. Akrilati i ojačani akrilni polimeri primjeri su takvih materijala. Akrilni polimeri u praksi su najbolje prihvaćeni te se najčešće koriste. Smatra se kako čine oko 95 % polimera korištenih u stomatološkoj protetici [6]. Upravo zbog navedene činjenice, kao matrica budućeg biokompozita odabran je polimer poli(metil-metakrilat), PMMA. Budući da se biokompoziti mogu sastojati ili od prirodnog ili od sintetičkog ojačala, za ovaj rad izbor je pao na, za današnje pojmove neobičan konstituent – morske školjke, točnije prah morskih školjaka. Morske školjke su, naime prirodan materijal izvrsnih svojstava. Premda se za sada ne koriste u stomatologiji, imaju velike predispozicije za buduća razmatranja obzirom da su one zapravo prirodna keramika, slična ljudskim kostima i zubima.

### 5.1.1. PMMA

Razni materijali, poput drveta, slonovače, keramike, metala i kaučuka, proteklih su stoljeća korišteni za izradbu mobilnih i fiksnih zubnih proteza. Svi navedeni materijali, imali su brojne nedostatke koji su ograničavali njihovu uporabu [6]. Istraživanjima Otta Röhma godine 1901. započinje razvoj polimera na osnovi akrilne i metakrilne kiseline, koji se postupno sve više upotrebljavaju u raznim granama industrije. Međutim, smatra se da je uopće prvu kemijsku reakciju polimerizacije u laboratoriju proveo berlinski ljekarnik Eduard Simon godine 1839., dok su 30-tih godina 20. stoljeća uslijedili mnogi pokusi sinteze raznih drugih polimera.

Novosintetizirani materijal poli(metil-metakrilat) naziva se i organskim staklom, a zbog njegovih kvaliteta počinje uporaba u stomatološkoj protetici. U Sjedinjenim Američkim Državama godine 1946., više od 60 % svih proteznih baza bilo je izrađeno od poli(metil-metakrilata). Brojna su svojstva, inače propisana svjetskim normama, koja moraju posjedovati akrilatne smole za primjenu u stomatološkoj protetici. Tu spadaju mehanička svojstva, poput modula elastičnosti, čvrstoće, tvrdoće i dr. Fizikalno-kemijska svojstva uključuju netopljivost materijala u usnoj šupljini, kao i slabu difuziju njegovih sastojaka u okolno tkivo, malu apsorpciju vode, malu gustoću, neutralni okus i miris, te dimenzijsku stabilnost. Jedan od temeljnih zahtjeva je biokompatibilnost poliakrilata s tkivom usne šupljine. Estetska svojstva akrilatnih smola vrlo su prihvatljiva. One posjeduju i dobra radna svojstva, bezopasne se pri obradi i upotrebi, jednostavno se pripremaju i oblikuju, imaju dobra adhezijska svojstva s metalom i keramikom, a tijekom polimerizacije se odvija s visokim iskorištenjem. Posebno je važno da količina ostatnog (rezidualnog, neispolimeriziranog) monomera bude zanemarivo mala. Akrilatne smole imaju i prihvatljivu cijenu [6].

PMMA, kao kemijski postojan polimer, osobito prema oksidacijskoj razgradnji i djelovanju svjetla, kiselina i lužina, koristio se kao zaštitni premaz sve do tridesetih godina 20. stoljeća, kada Otto Röhm razvija postupak proizvodnje blokova tzv. pleksiglasa koji se kasnije koristi za ostakljivanje zgrada, u automobilske industrije, za izradu instrumenata, rasvjetnih tijela, namještaja i sl. Poli(metil-metakrilat) je amorfni polimer, prvenstveno zbog građe svojih linearnih makromolekula. Amorfni poli(metil-metakrilat) je velike prozirnosti i propušta 93 % bijelog i 75 % ultraljubičastog svjetla. Mehanička svojstva najviše ovise o molekularnoj masi, te

udjelu omekšavala. Nazočnost polarnih esterskih skupina povećava međumolekulske sile koje doprinose čvrstoći i površinskoj tvrdoći poli(metil-metakrilata). Te kvalitete ga čine boljim od stakla, pa je dobio naziv i "organsko staklo" [6].

Kao negativna svojstva potrebno je spomenuti krhkost, zapaljivost te prilične količine ostatnog monomera koje ovise o vrsti provedene polimerizacije, a one se kasnije ogledaju u trajnosti i kvaliteti gotovog proizvoda. Prigodom prerade potrebno je provoditi polagano hlađenje gotovih predmeta od PMMA, kako bi se izbjegla unutarnja naprezanja u materijalu. Poli(metil-metakrilat) se u industriji prerađuje prešanjem, ekstrudiranjem, zavarivanjem, ultrazvukom i sl.

**Tablica 2. Mehanička svojstva materijala za implantate i živih tkiva**

MATERIJAL	MODUL ELASTIČNOSTI [GPa]	VLAČNA ČVRSTOĆA [MPa]	TLAČNA ČVRSTOĆA [MPa]	ISTEZLJIVOST [%]
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	350	--	1000-10000	0
<b>CoCr legura</b>	225	525	735	10
<b>Ti6Al-4V</b>	120	830	900	18
<b>Kost (kortikalna)</b>	15-30	30-70	70-150	0-8
<b>PMMA</b>	3,0	--	35-50	0,5
<b>Polietilen</b>	0,4	--	30	15-100
<b>Hrskavica</b>	viskoelastična	--	7-15	20

### 5.1.2 Ljušture školjaka

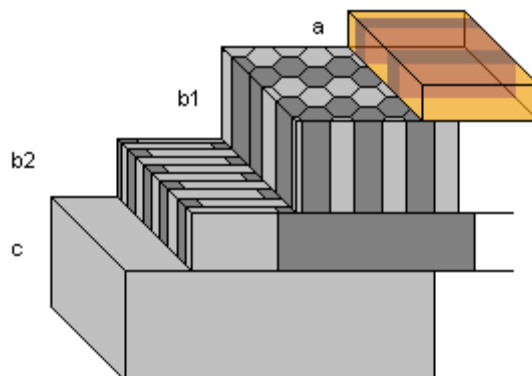
U opisu prethodnog poglavlja navedeno je kako su morske školjke zapravo prirodna keramika, slična našim zubima i kostima, a keramika danas zauzima prvo mjesto kao estetski gradivni materijal u stomatološkoj protetici.

Iz biomimetike je poznato da direktan prijenos određenog materijala ili strukture u svijet tehnike, odnosno medicine i stomatologije u ovom slučaju, često nije sasvim upotrebljiv. Međutim, i biljke i životinje se suočavaju sa sličnim problemima kao i inženjeri i konstruktori. Prirodni materijali, strukture i sustavi prolazili su opsežan proces optimiziranja i upravo zbog toga danas se najbolja konstrukcijska rješenja sakupljaju upravo iz prirode [7]. Biominerali nastali u okolišnim uvjetima često imaju znatno naprednija mehanička svojstva u usporedbi s njihovim anorganskim inačicama, a trenutno nije moguće proizvesti istovjetne biomaterijale u laboratorijskim uvjetima, koji bi posjedovali takva svojstva. Zbog toga se često koriste spojevi, materijali pa i cijeli organizmi iz prirode. Stoga je i za ovaj rad kao ojačalo izabrana morska školjka, organizam direktno iz prirode. Inače, dosta se istražuje u zadnje vrijeme uporaba karbonatnih biominerala, proizvedenih od strane raznih morskih organizama poput koralinskih algi, spužvi, ježinaca, sipa, puževa i školjakaša. Primjerice, oblikovanjem sedefnih ljuštura izrađeni su vijci i pločice koje se mogu koristiti za popravke koštanih oštećenja, a već postoji i komercijalni pripravak na bazi koralnog praha, Pro-Osteon® koji se koristi kao zubni ispun. Ipak, najveću pozornost je privukla mogućnost konverzije kalcij karbonatnih biominerala u hidroksiapatit i njegove posljedične ugradnje u koštano tkivo [8].

#### 5.1.2.1 Građa morske školjke

Zašto baš morske školjke? Morske školjke kao tipičan primjer biominerala, jesu kompoziti i to laminati. Sastavljeni su od kalcij-karbonata u kojem se nalaze slojevi organske matrice [7]. Ljušture školjakaša su u osnovi građene od tri sloja (Slika 7):

- vanjski proteinski sloj (konhiolinski) – periostrakum
- središnji vapnenački sloj – oostrakum,
- unutarnji, također vapnenački sloj – hipostrakum [9].



**Slika 7. Slojevi školjke: a) periostrakum, b) oostrakum (b1 -prizmatični sloj, b2 – pločasti sloj) i c) hipostrakum**

U oba vapnenačka sloja kristali kalcijeva karbonata (aragonit ili mješavina kalcita i aragonita) izlučuju se na organsku osnovu. Periostrakum (vanjski sloj) ima najvjerojatnije ulogu sprečavanja otapanja ljušture, pogotovo u školjkaša koji žive u vodama s nižim pH-vrijednostima ili u mekanim vodama. Već ovdje je moguće pronaći uzor za konkretnu dentalnu primjenu – zaštita zubne cakline prilikom izlaganja ekstremnim pH vrijednostima. Oostrakum (srednji sloj) je građen od kristala vapnenca u obliku prizmi koje su postavljene okomito na plašteni epitel, a hipostrakum (unutarnji sloj) sačinjen je od kristala koji su izlučeni u obliku listića ili lamela paralelnih s plaštenim epitelom [9].

Aragonit i kalcit su najčešće korišteni za izgradnju čvrstih biomineralnih struktura. Njih organizmi upotrebljavaju za izgradnju skeleta i mehaničku zaštitu, ali i kao uređaje za regulaciju plovnosti, zatim leće za recepciju svjetlosti, otolite za kontrolu gravitacije i slično [8]. U unutarnjem sloju, hipostrakumu, građa školjke je sedefasta i sastoji se od dijelova kalcijevog karbonata i proteina. Proteina ima više od 30, a školjci osiguravaju veću čvrstoću i žilavost.

Već su ranije rađena neka istraživanja s kombinacijom morskih školjaka i polimerne matrice. J. González je 2005. godine proučavao usporedbu polipropilena ojačanog morskom školjkom te PE-HD (High Density Polyethylene) također ojačan morskom školjkom. Rezultati su tada pokazali kako ojačalo u vidu morske školjke ima utjecaj na povećanje Youngovog modula elastičnosti materijala.



### 5.1.2.2 Uzorci školjaka

Cilj ovog rada bio je usporediti svojstva biokompozita dobivenih od različitih vrsta morskih školjaka kako bi se utvrdilo postoji li kakva razlika obzirom na oblik i vrstu same školjke, te utječe li vrsta njenog staništa sa svojim faktorima na svojstva ojačala.

Izbor je pao na jednu „domaću“ vrstu školjke i dvije „inozemne“ vrste (**Error! Reference source not found.**).



**Slika 8. Primjerci školjki s lijeva na desno: rijeka Mrežnica (Duga Resa), Atlantski ocean (Bahami), Sjeverno more (Nizozemska)**

Potrebni uzorci školjaka nabavljeni su preko osobnih kontakata u ronilačkim krugovima diljem svijeta. Za domaću školjku odabrana je jedna slatkovodna vrsta i to iz rijeke Mrežnice. Međutim, ona je ipak otpala budući su nabavljeni primjerci bili puni kamenca i ostalih tvrdokornih naslaga na čije čišćenje i odstranjivanje bi se potrošilo mnogo vremena, a i vanjska ljuštura bila je intenzivno smeđe boje što zasigurno ne bi estetski doprinijelo budućem biomaterijalu. Drugi izbor pao je na školjke *Cerastoderma edule* iz porodice *Cardiidae* (engl. *Cokle*). Dio uzoraka ovih školjaka osobno su izronjene u svibnju ove godine u Sjevernom moru u Nizozemskoj (regija Zeeland). Kako navedena količina nije bila odgovarajuća za potrebna laboratorijska ispitivanja, naknadno je nabavljena zadovoljavajuća količina novih primjeraka za daljnje korištenje. Treća vrsta školjaka potječe iz Atlantskog oceana, s otoka Coco Cay na Bahamima. Predivne bijele *Codakie orbicularis* (engl. *Tiger lucine*) kasnije su se pokazale najboljim uzorkom. Potrebno je i zahvaliti na pomoći i dobroj volji Jaschi Tra na pošiljci dodatne količine školjki iz Nizozemske, Pieteru Klaas de Boeru za školjke s Bahama te Nikici Spudiću za, ovaj puta ipak ne iskorištene školjke iz rijeke Mrežnice. Također, posebna zahvala ide i

profesorici Jasni Lajtner, stručnjakinji za malokologiju s Prirodoslovno matematičkog fakulteta u Zagrebu, Biološki odsjek za pomoć pri točnoj determinaciji prikupljenih uzoraka školjaka.

## 5.2 Metode rada

---

Samoj izradi biokompozita prethodile su predpripreme potrebnih materijala. Poli(metil-metakrilat), odnosno u daljnjem tekstu PMMA kao takav nije zahtijevao posebnu pripremu. No sa školjkama je bila druga stvar. Kako bismo dobili fine čestice, odnosno prah s česticama odgovarajuće veličine, školjke je bilo potrebno usitnjavati i to u nekoliko navrata, analizirati dobivene čestice, a tek nakon toga uslijedila je homogenizacija praha školjki s PMMA prahom te na kraju prešanje i izrada krajnjeg materijala. Kasnije su uslijedila daljnja predviđena ispitivanja i to na trošenje, ispitivanje tvrdoće te tlačne čvrstoće. Preciznije koraci rada bili su sljedeći:

1. Grubo usitnjavanje ljuštura školjaka
2. Usitnjavanje ljuštura školjaka u mlinu
3. Sitena analiza čestica dobivenog praha od ljuštura školjaka
4. Homogeniziranje praha školjaka s PMMA prahom
5. Prešanje PMMA praha pomiješanog s prahom morskih školjaka
6. Dimenzioniranje dobivenih ispitnih uzoraka biokompozita
7. Ispitivanje biokompozita na trošenje, tlačnu čvrstoću i tvrdoću.

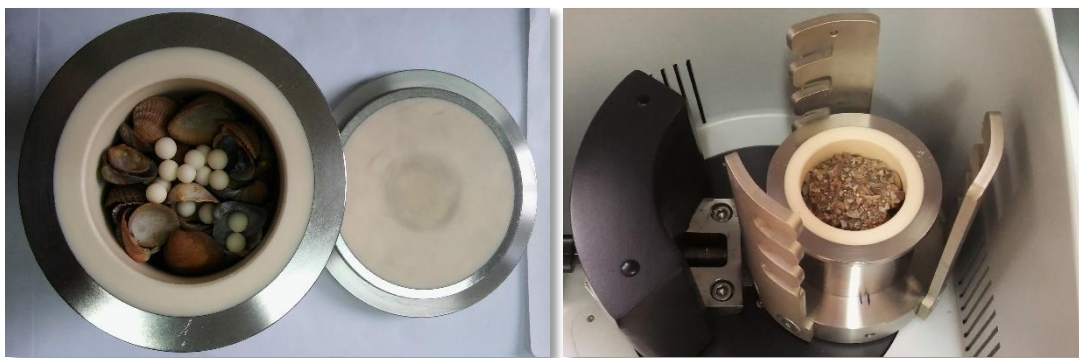
U nastavku poglavlja detaljnije je opisan svaki od navedenih koraka izrade biokompozita.

### 5.2.1 Usitnjavanje ljuštura školjaka

Školjke su iz njihovog prirodnog staništa preuzete u prirodnom, punom obliku. Ono što je prvo bilo potrebno jest odstraniti sve veće strane tvari, poput sitnih kamenčića, morskog pijeska, travki i sl. Navedeno je odrađeno četkicom. Školjke su još jednom isprane u čistoj, slatkoj vodi te ostavljene da se posuše.

Sljedeći korak bio je grubo, mehaničko usitnjavanje cjelovitih ljuštura školjaka. U nastavku rada svaki daljnji korak se odradio posebno za svaku od dvije vrste prikupljenih školjaka. Za mehaničko usitnjavanje je poslužio veliki gumirani bat te ljudska snaga. Rezultat su bile ugrubo usitnjene ljušture školjaka, s različitim, ali dovoljno malim dimenzijama ulomaka kako bi se mogle pripremiti za daljnje usitnjavanje. Na navedeni način grublje su usitnjene samo bijele školjke *Codakie orbicularis* s Bahama. Školjke *Cerastoderma edule* iz Nizozemske bile su dovoljno malih dimenzija da kao takve stanu u posudu mlina za fino usitnjavanje.

Glavni dio usitnjavanja odradio je mlin u Laboratoriju za ispitivanje metala. Grubo usitnjene školjke stavljene su u posudu planetarnog kugličnog mlina. Materijal stijenke posude je  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a od istog materijala su i kuglice koje zapravo odrađuju usitnjavanje. Nakon usitnjavanja prvog uzorka školjki, po istom principu usitnjen je i drugi uzorak školjki nakon čega se dobiven prah obje vrste školjaka izvagao na preciznoj analitičkoj vagi.



Slika 9. Uzorak školjaka prije usitnjavanja u mlinu (lijevo), i uzorak istih školjaka nakon usitnjavanja



Slika 10. Prah školjaka nakon usitnjavanja u mlinu: *Codakia orbicularis* lijevo i *Cerastoderma edula* desno)

### 5.2.2 Sitena analiza čestica

Nakon usitnjavanja morskih školjaka u mlinu, čiji je rezultat fini, sitni prah za obje vrste školjaka, napravljena je sitena analiza čestica, kako bismo utvrdili veličine čestica morskih školjki dobivenih nakon usitnjavanja.

Sitena analiza je postupak utvrđivanja veličine čestica praškastih materijala prosijavanjem kroz sita određenih dimenzija (pore određenog promjera). Inače, odabir prikladne metode za određivanje veličine čestica, odnosno granulometrijskog sastava ovisi o:

- rasponu veličine čestica,
- stupnju konsolidacije sedimenta,
- namjeni istraživanja.

Također postoji podjela i na terenske i laboratorijske metode [10]:

#### 1. Terenske metode:

- usporedba sa standardnim uzorcima,
- upotreba Mullerovog povećala,
- terensko sijanje po Azmonu,
- mjerenje brzine taloženja čestica te

#### 2. Laboratorijske metode:

- mjerenje mikroskopom,
- sijanje i
- sedimentacijska analiza.

- izravno mjerenje.

Za ovaj rad je odabrana laboratorijska metoda. Iako bi za ovaj slučaj možda bila prikladnija metoda difrakcije laserske svjetlosti, što zbog točnijih rezultata, što zbog zanemarivog bespovratnog gubitka materijala prilikom obrade, zbog ograničenih resursa odabrana je upravo gore spomenuta sitena analiza čestica. Za analizu dobivenog praha morskih školjki poslužio je uređaj za prosijavanje koji se nalazi u Laboratoriju za polimere i kompozite Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Uređaj Retsch AS 200 sastoji se od 5 sita od kojih svako ima različitu veličinu pora. Princip rada temelji se na vibraciji uređaja uslijed kojeg najveće čestice ostaju u gornjem situ, a manje čestice padaju u sljedeća niža sita, ovisno o veličini same čestice. Nakon perioda tresenja potrebno je izvagati svaku frakciju, odnosno cjelokupnu masu čestica zaostalih na pojedinom situ kako bismo dobili podatke za daljnju analizu. Uređaj je svaki od uzoraka prosijavao zasebno, u vremenu od 10 minuta. Detaljnije postavke rada uređaja, uz opis sita prikazane su u sljedećim tablicama.

**Tablica 3. Promjer pora na sitima**

BROJ SITA	PROMJER PORA SITA
1. sito	>200 $\mu\text{m}$
2. sito	150-200 $\mu\text{m}$
3.sito	100-150 $\mu\text{m}$
4. sito	50-100 $\mu\text{m}$
5. sito	<50 $\mu\text{m}$

**Tablica 4. Podaci o postavkama uređaja za sitenu analizu**

PODACI O POSTAVKAMA UREĐAJA ZA SITENU ANALIZU	
NAZIV UREĐAJA	Retsch AS 200 – tresilica sa sitima
AMPLITUDA	0,80 mm/”g”
VRIJEME TRESENJA	10 minuta
INTERVAL	20 sekundi



Slika 10. Uredaj za sitenu analizu čestica

Također je potrebno navesti i kako je sitena analiza čestica odrađena dva puta. Razlog je nezgoda koja se dogodila nakon prve sitene analize gdje su slučajno izmiješani prahovi obje vrste školjaka, gdje je nepovratno izgubljena određena količina praha. Međutim, nezgoda se ispostavila izvrsnom prilikom za ponovno usitnjavanje već usitnjenog praha školjaka i time su se dobili još bolji rezultati, odnosno dobivena je puno veća količina čestica manjeg promjera koja nam zapravo i potrebna za izradu biokompozita. U nastavku slijede tablični rezultati dobiveni za oba uzorka nakon sitene analize, uz grafički prikaz usporedbe rezultata granulometrijske analize.

## UZORAK 1

**Tiger lucine** (*Codakia orbicularis*) – prah bijelih školjaka iz Coco Caya, Bahami, SAD

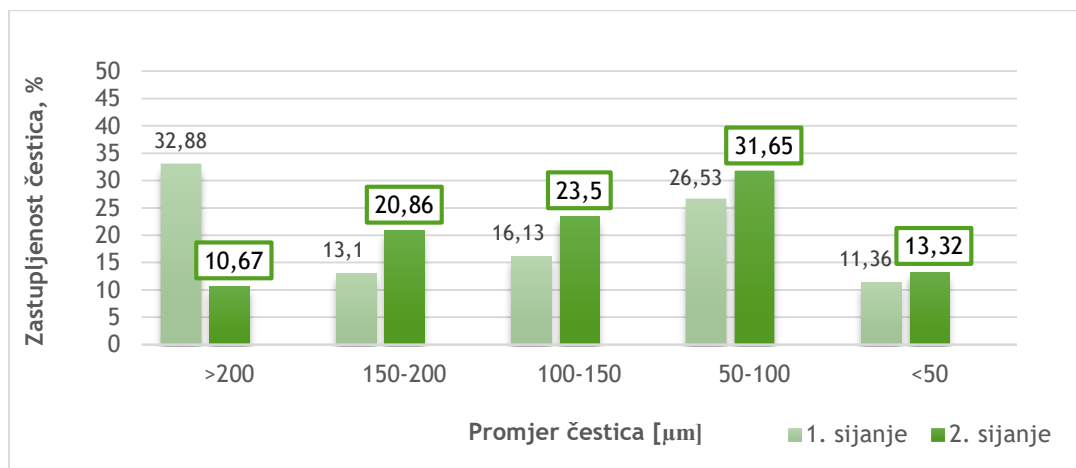
Početna količina praha : **245,9 g**

Količina praha nakon vaganja: **245,5 g**

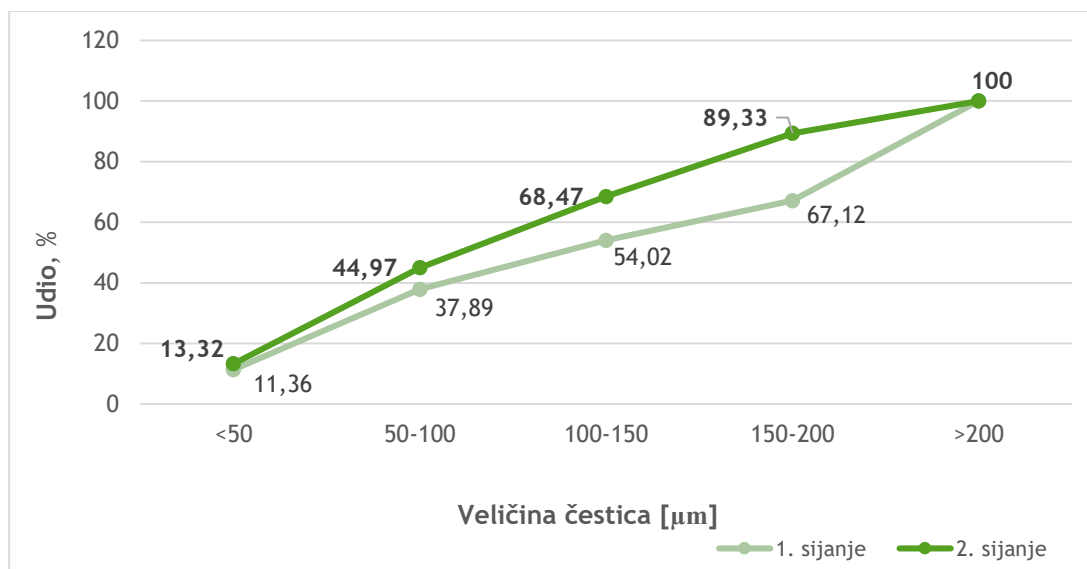
U procesu izgubljeno praha: **0,4 g**

**Tablica 5. Rezultati prvog uzorka nakon prosijavanja čestica**

FRAKCIJA [μm]	SITA [g]		SITA (%)		KUMULATIVNO (%)	
	1.sijanje	2.sijanje	1.sijanje	2.sijanje	1.sijanje	2.sijanje
>200	90,9	<b>26,2</b>	32,88	<b>10,67</b>	100	<b>100</b>
150-200	36,2	<b>51,2</b>	13,1	<b>20,86</b>	67,12	<b>89,33</b>
100-150	44,6	<b>57,7</b>	16,13	<b>23,50</b>	54,02	<b>68,47</b>
50-100	73,35	<b>77,7</b>	26,53	<b>31,65</b>	37,89	<b>44,97</b>
<50	31,4	<b>32,7</b>	11,36	<b>13,32</b>	11,36	<b>13,32</b>



**Slika 11. Histogramski prikaz rezultata sitene analize prvog uzorka**



Slika 12. Kumulativna granulometrijska krivulja prvog uzorka

## UZORAK 2

**Cockle** (*Cerastoderma edule*, *Cardiidae*) – prah školjke sa Sjevernog mora, Nizozemska, regija Zeeland

Početna količina praha: **188,0 g**

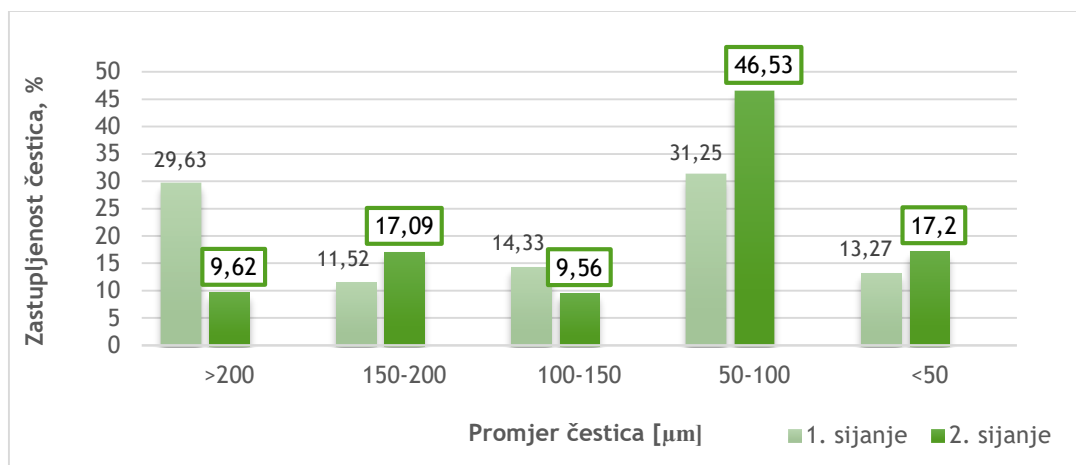
Količina praha nakon vaganja: **187,2 g**

U procesu izgubljeno praha: **0,8 g**

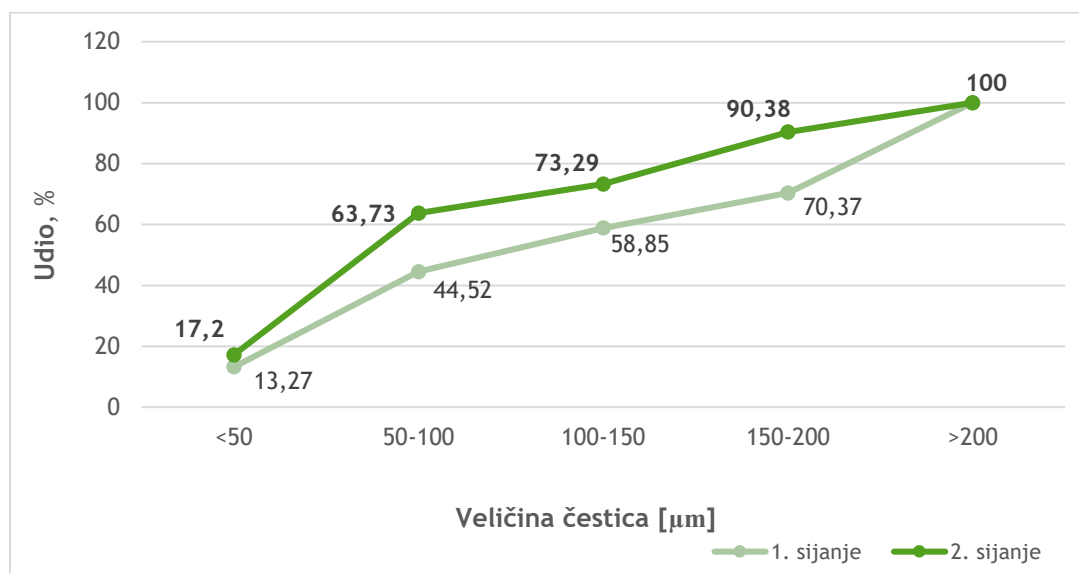
Tablica 6. Rezultati drugog uzorka nakon prosijavanja čestica

FRAKCIJA [μm]	SITA [g]		SITA (%)		KUMULATIVNO (%)	
	1.sisanje	2.sisanje	1.sisanje	2.sisanje	1.sisanje	2.sisanje
>200	69,7	<b>18,0</b>	29,63	<b>9,62</b>	100	<b>100</b>
150-200	27,1	<b>32,0</b>	11,52	<b>17,09</b>	70,37	<b>90,38</b>
100-150	33,7	<b>17,9</b>	14,33	<b>9,56</b>	58,85	<b>73,29</b>
50-100	73,5	<b>87,1</b>	31,25	<b>46,53</b>	44,52	<b>63,73</b>
<50	31,2	<b>32,2</b>	13,27	<b>17,20</b>	13,27	<b>17,20</b>





Slika 13. Histogramski prikaz rezultata sitene analize drugog uzorka



Slika 14. Kumulativna granulometrijska krivulja prvog uzorka

### 5.2.3 Homogenizacija konstituenata

Nakon sitene analize ustanovljeno je koje su točno veličine čestica na raspolaganju za daljnju upotrebu. Kako je u prethodnim poglavljima spomenuto, vrlo je bitna veličina čestice kao ojačala budućeg kompozitnog materijala. U stomatologiji postoji podjela dentalnih kompozita prema veličini čestice i to na nanofilne (0,005-0,01 μm), mikrofilne koji su ujedno i

konvencionalni tip (0,01-0,1  $\mu\text{m}$ ), minifilne (0,1-1  $\mu\text{m}$ ), midifilne (1-10  $\mu\text{m}$ ), makrofilne (10-100  $\mu\text{m}$ ) te megafilne (0,5-2 mm).

Ograničeni uređajem sa samo 5 vrsta sita, najmanji promjer koji je bilo moguće odabrati jest onaj s česticama promjera manjeg od 50  $\mu\text{m}$ , što bi prema gornjoj podjeli spadalo u makrofilne dentalne kompozite. Osim uzorka s česticama manjima od 50  $\mu\text{m}$  za potrebe diplomskog rada, a i kasnije usporedbe odabran je i prvi sljedeći tip s veličinom čestica od 50-100  $\mu\text{m}$ , što su megafilni dentalni kompoziti. Ostatak frakcija nije korišten u daljnjim ispitivanjima već će poslužiti za neka buduća.

Korak koji je prethodio homogenizaciji je određivanje konkretnog udjela svakog od konstituenata budućeg biokompozita što je prikazano u sljedećoj tablici:

**Tablica 7. Određivanje udjela konstituenata biokompozita**

UDIO %	ŠKOLJKE [g]	PMMA [g]	UKUPNO [g]
2	0,44	21,56	22
4	0,88	21,12	22
6	1,32	20,68	22
8	1,76	20,24	22
10	2,20	19,80	22
12	2,64	19,36	22
14	3,08	18,92	22
16	3,52	18,48	22

Za daljnja ispitivanja odabrani su udjeli od 2 %, 6 %, 10 % i 14 % praha morskih školjaka, za svaku od dvije vrste praha školjaka te uzorci s veličinama čestica manjim od 50  $\mu\text{m}$  i s česticama veličine od 50-100  $\mu\text{m}$ . Prema podacima iz gornje tablice načinjeno je sveukupno 16 različitih uzoraka obzirom na prethodno odabrane udjele praha u odnosu na matricu, na generalno dvije vrste dobivenih prahova, te na dvije odabrane veličine čestica dobivenih prahova (<50  $\mu\text{m}$  i 50-100  $\mu\text{m}$ ) [Tablica 8.]. Pomoću precizne analitičke vage izvagane su potrebne mase te su oba konstituenta pomiješana u ispitnoj čašici. Kako bismo dobili homogenu smjesu, s pravilnom raspodjelom oba konstituenta svaki od 16 dobivenih ispitnih uzoraka podvrgnut je homogenizaciji u kugličnom planetarnom mlinu Retsch PM 100 (istom onom u kojem se vršilo fino usitnjavanje školjaka).

**Tablica 8. Prikaz uzoraka obzirom na vrstu školjke, udio praha školjki te veličini čestice**

Br. uzorka	Vrsta školjke	Udio	Vel. čestice	Br. uzorka	Vrsta školjke	Udio	Vel. čestice
UZORAK 1	<i>Codakia orbicularis</i>	2 %	<50 µm	UZORAK 9	<i>Codakia orbicularis</i>	2 %	50-100 µm
UZORAK 2	<i>Codakia orbicularis</i>	6 %	<50 µm	UZORAK 10	<i>Codakia orbicularis</i>	6 %	50-100 µm
UZORAK 3	<i>Codakia orbicularis</i>	10 %	<50 µm	UZORAK 11	<i>Codakia orbicularis</i>	10 %	50-100 µm
UZORAK 4	<i>Codakia orbicularis</i>	14 %	<50 µm	UZORAK 12	<i>Codakia orbicularis</i>	14 %	50-100 µm
UZORAK 5	<i>Cerastoderma edule</i>	2 %	<50 µm	UZORAK 13	<i>Cerastoderma edule</i>	2 %	50-100 µm
UZORAK 6	<i>Cerastoderma edule</i>	6 %	<50 µm	UZORAK 14	<i>Cerastoderma edule</i>	6 %	50-100 µm
UZORAK 7	<i>Cerastoderma edule</i>	10 %	<50 µm	UZORAK 15	<i>Cerastoderma edule</i>	10 %	50-100 µm
UZORAK 8	<i>Cerastoderma edule</i>	14 %	<50 µm	UZORAK 16	<i>Cerastoderma edule</i>	14 %	50-100 µm



**Slika 15. Prahovi nakon homogenizacije školjaka i PMMA (*Codakia orbicularis*+PMMA s lijevo, *Cerastoderma edule*+PMMA desno)**

#### 5.2.4 Prešanje biokompozita

Svih 16 dobivenih uzoraka nakon homogenizacije, s početnim, referentnim uzorkom podvrgnuto je prešanju u Laboratoriju za materijalografiju. Kapsuliranje se izvodilo na pneumatskoj preši Pneumet Press proizvođača Buehler (Slika 16) na način da se homogenizirani prah PMMA i čestica morskih školjaka stavi na čelo klipa preše obavijenog cilindrom. Nakon spuštanja klipa i zatvaranja kalupa, postavlja se određeni pritisak prešanja, a oko cilindra kalupa stavlja se grijač. Uslijed visokog tlaka i temperature homogenizirani prah prelazi u polimeriziranu masu. Nakon prešanja slijedi hlađenje i vađenje ispitnih uzorka iz kalupa.



Slika 16. Pneumet Press preša

Tablica 9. Ispitni uzorci nakon prešanja

BR. UZORKA	MASA [g]	GUSTOĆA [g/cm <sup>3</sup> ]	BR. UZORKA	MASA [g]	GUSTOĆA [g/cm <sup>3</sup> ]
<b>UZORAK 0</b>	19,91	1,17	<b>UZORAK 9</b>	21,18	1,179
<b>UZORAK 1</b>	20,68	1,180	<b>UZORAK 10</b>	21,23	1,208
<b>UZORAK 2</b>	20,92	1,208	<b>UZORAK 11</b>	21,32	1,233
<b>UZORAK 3</b>	21,02	1,241	<b>UZORAK 12</b>	21,44	1,257
<b>UZORAK 4</b>	21,20	1,260	<b>UZORAK 13</b>	21,23	1,176
<b>UZORAK 5</b>	21,08	1,179	<b>UZORAK 14</b>	21,26	1,204
<b>UZORAK 6</b>	20,33	1,204	<b>UZORAK 15</b>	21,44	1,230
<b>UZORAK 7</b>	21,59	1,231	<b>UZORAK 16</b>	21,46	1,261
<b>UZORAK 8</b>	20,95	1,270			



Slika 17. Usporedba gotovog ispitnog uzorka s početnim homogeniziranim prahom (*Codakia orbicularis*+PMMA desno, *Cerastoderma edule*+PMMA lijevo)



Slika 18. Dio gotovih, isprešanih uzoraka (r.br. 1-8)

### 5.2.5 Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje

Erozijsko trošenje može se definirati kao skidanje materijala s čvrste površine zbog mehaničke interakcije površine i erodenta, odnosno udarajućih čestica. Erozijska uključuje prijenos kinetičke energije u samu površinu ispitivanog materijala pa je stoga gubitak materijala zapravo funkcija kvadrata brzine čestica [11]. Trošenje materijala ovisi u najvećoj mjeri o kutu upada čestice erodenta. Očekivani rezultati erozije uključuju najveći gubitak tandmase ispitnog materijala pri najvećem kutu, odnosno pri  $90^\circ$ , dok će svako drugo odstupanje od navedenog kuta rezultirati i manjim trošenjem materijala. Pri manjim kutovima upada čestica erodenta ( $15^\circ$  i  $30^\circ$ ) mehanizam skidanja materijala s ispitnog uzorka temelji se na izbijanju zrna iz površinskog

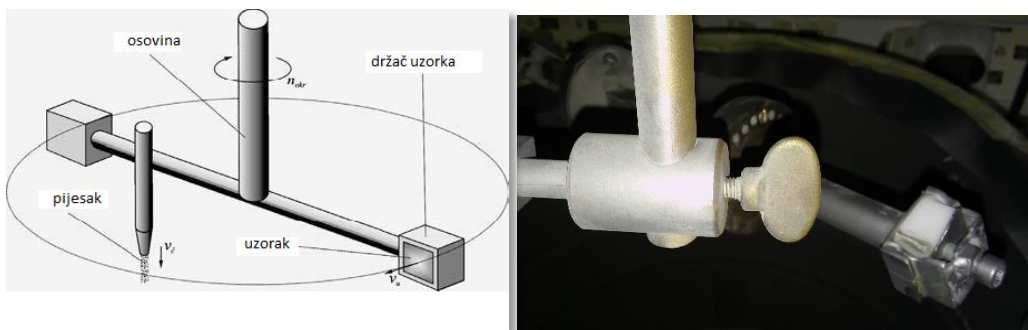
sloja te plastičnoj deformaciji. Kod većih kuteva ( $60^\circ$  i  $90^\circ$ ) radi se o izbijanju zrna erodirane površine, bez utroška kinetičke energije na plastičnu deformaciju [11].



Slika 19. Uređaj za erozijsko trošenje

Tablica 10. Parametri ispitivanja na erozijsko trošenje

PARAMETRI ISPITIVANJA	
<b>ERODENT</b>	SiO <sub>2</sub> (pijesak)
<b>BRZINA VRTNJE</b>	1440 min <sup>-1</sup>
<b>BRZINA UZORKA</b>	24,3 m/s
<b>BR. UDARA UZORKA U ERODENT</b>	~10 000
<b>VRIJEME ISPITIVANJA</b>	6 min i 57 s
<b>KUTOVI UDARA</b>	15° 30° 60° 90°



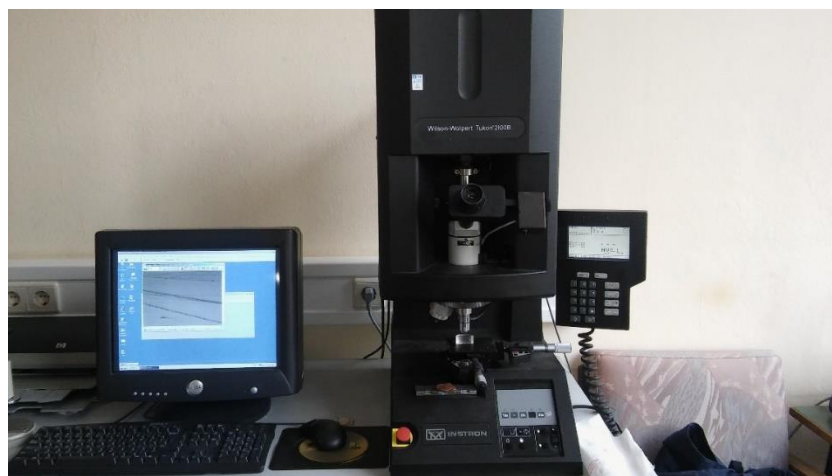
Slika 20. Shema rotacijskog dijela uređaja (lijevo), uzorak u držaču uređaja za ispitivanje (desno)

Otpornost na erozijsko trošenje ispitivala se na uređaju u Laboratoriju za tribologiju (slika 19). Procedura ispitivanja na erozijsko trošenje sastoji se od podvrgavanja uzorka eroziji krutim česticama i to pod različitim kutevima. Pomoću navedenog uređaja istovremeno se mogu ispitivati dva uzorka, koja su smještena na rotacijsku polugu pričvršćenu na osovinu. Rotacijom uzoraka osigurana je dovoljna brzina udara čestica erodenta o površinu uzorka, bez da se pritom koristi dodatni prijenosni medij pod tlakom, uz uvjet da protok erodenta mora cijelo vrijeme biti konstantan kroz mlaznicu. Kako se erozijska otpornost određuje preko gubitka mase, prije i nakon svakog trošenja izmjerena je masa svakog uzorka na analitičkoj vagi s preciznošću od  $10^{-5}$  g. Prethodno je svaki uzorak ispran u ultrazvučnoj kupki te posušen u sušioniku.

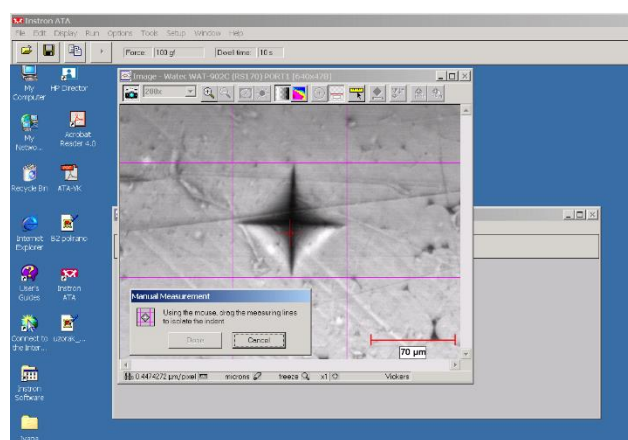


### 5.2.6 Ispitivanje mikrotvrdoće kompozita

Mikrotvrdoća dobivenih ispitnih uzoraka mjerena je metodom po Vickersu i to na uređaju Wilson-Wolpert Tukon 2100B proizvođača INSTRON (Slika 21). Na svakom ispitnom uzorku izvršena su 3 mjerenja s opterećenjem od 0,98 N (HV 0,1). Penetrator je istostrana, četverostrana dijamantna piramida s kutom među stranicama od  $136^\circ$ . Analiza se radila pomoću računalnog programa Instron ATA koji je tvrdoću uzoraka po Vickersu računao na temelju dimenzija dijagonala ručno odabrane površine mjerenja (Slika 22).



Slika 21. Uređaj za ispitivanje mikrotvrdoće



Slika 22. Analiziranje mikrotvrdoće pomoću programa INSTRON ATA

### 5.2.7 SEM analiza biokompozita

Mikrostruktura dobivenih ispitnih uzoraka, nakon provođenja ispitivanja otpornosti na erozijsko trošenje napravljena je u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu i to na skenirajućem elektronskom mikroskopu, model Tescan Vega 5136 mm. Navedeni model opremljen je SE, BSE i EDS detektorima koji omogućuju analize topografije uzoraka, elementnih kontrasta, te mikroanalize kemijskog sastava. Pažljivo pripremljeni ispitni uzorak postavlja se u komoru mikroskopa. Kod pretražnog elektronskog mikroskopa morfologija se radi tako da snop elektrona postupno „pretražuje” površinu uzorka uslijed čega dolazi do interakcije elektrona iz izvora i uzorka. Usko usmjereni snop elektrona pada na površinu uzorka pri čemu se reflektiraju elektroni visoke energije koji se prikazuje kao varijacija svjetline na katodnoj cijevi.

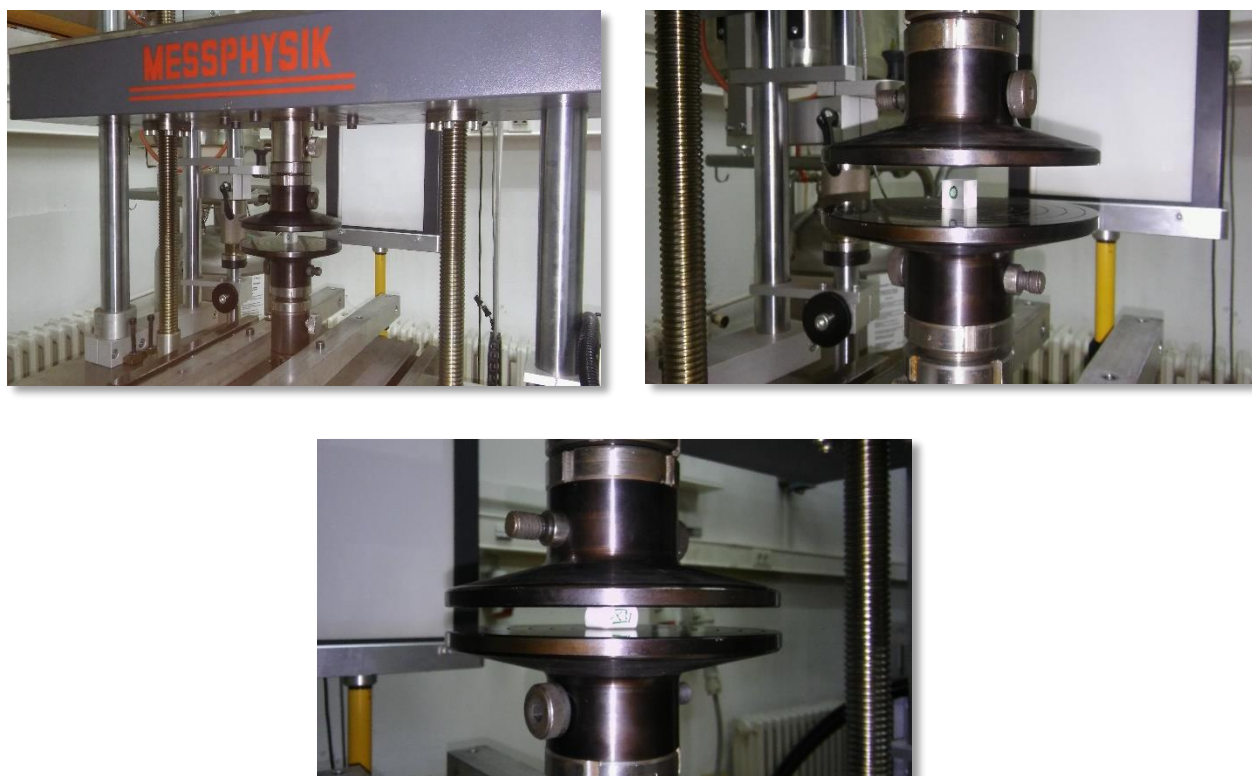


Slika 23. Skenirajući elektronski mikroskop Tescan Vega 5136mm



### 5.2.8 Ispitivanje tlačne čvrstoće biokompozita

Ispitivanje tlačne čvrstoće svakog od uzoraka provedeno je u Laboratoriju za eksperimentalnu mehaniku na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu po ASTM normi D 3410. Za ispitivanje tlačne čvrstoće upotrijebljena je statična kidalica Messphysik Beta 50 pri sobnoj temperaturi (22 °C). Normirana brzina ispitivanja na tlak u smjeru normale prema navedenoj normi iznosila je 1,3 mm/min. Opterećenje na uzorke bilo je u rangu od 25.000 do 36.000 N.



Slika 25. Uređaj za ispitivanje čvrstoće s neopterećenim uzorkom (gore) i opterećenim uzorkom (dolje)

Opterećenje se prenosi na uzorak preko čeljusti kidalice sfernog presjeka tako da se opterećenje distribuira što ravnomjernije preko površine uzorka. Opterećenje se ostvaruje konstantnom brzinom pomaka tako da do maksimalnog opterećenja dođe nakon 3 do 6 minuta.

Tlačna čvrstoća jezgre u smjeru normale računa se prema formuli:

$$\sigma = \frac{F}{A}, \left[ \frac{N}{mm^2} \right] \quad (9)$$

gdje je  $\sigma$  – tlačna čvrstoća jezgre, MPa,

F – maksimalna sila, N,

A – površina uzorka, mm<sup>2</sup>.

Modul elastičnosti računa se prema sljedećoj formuli:

$$E = \frac{S_t}{A} = \frac{\Delta F}{\Delta u} \cdot \frac{t}{A}, \left[ \frac{N}{mm^2} \right] \quad (10)$$

gdje je E – modul elastičnosti jezgre, MPa,

S – nagib linearnog dijela krivulje sila-pomak, N/mm<sup>2</sup>,

u – pomak, mm,

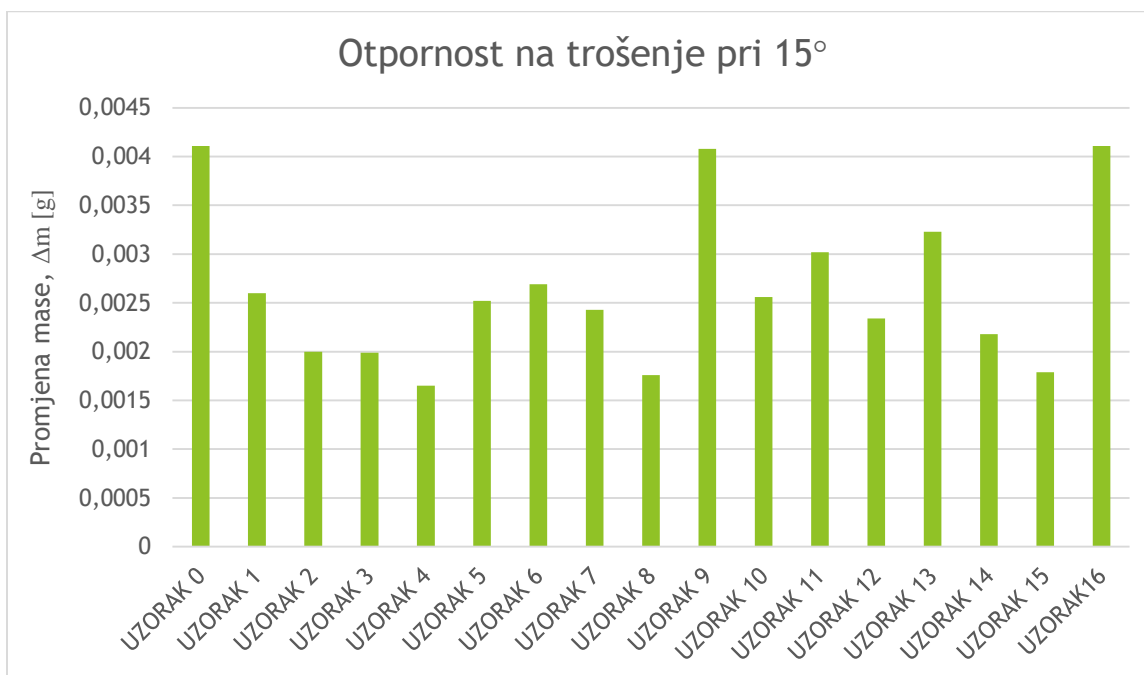
t – debljina jezgre, mm.

## 6. REZULTATI I ANALIZA

### 6.1 Rezultati ispitivanja uzoraka na erozijsko trošenje

Tablica 11. Rezultati ispitivanja na erozijsko trošenje pod kutom od 15°

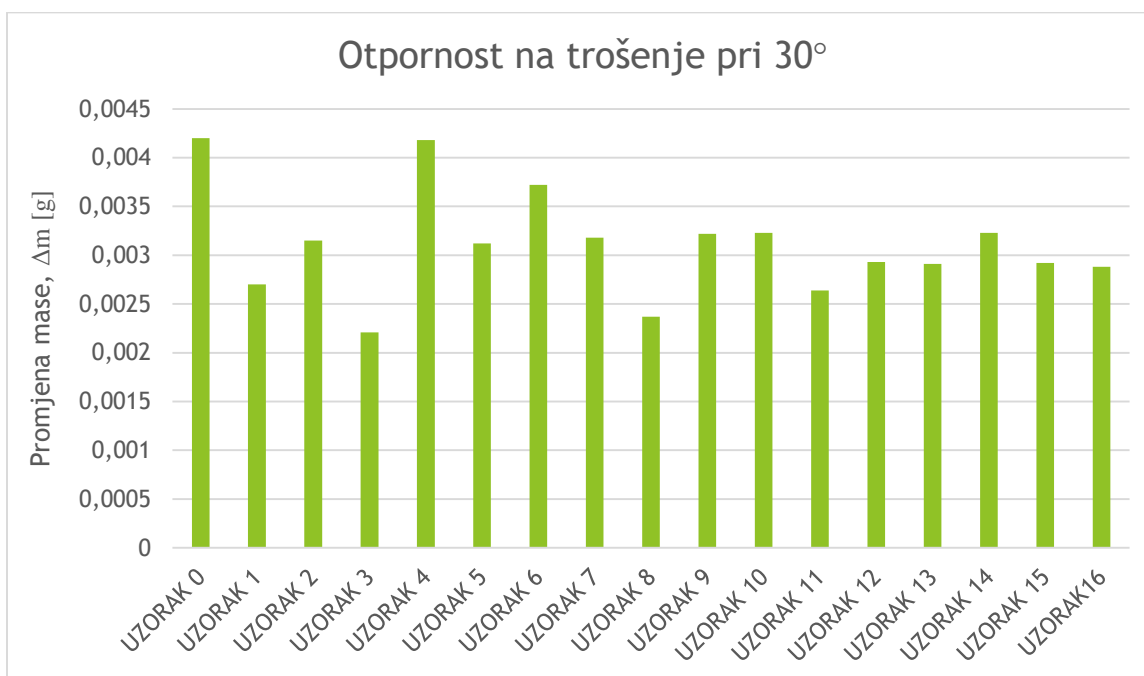
Br. uzorka	$\Delta m$ [g]	Br. uzorka	$\Delta m$ [g]
UZORAK 0	0,00411	UZORAK 9	0,00408
UZORAK 1	0,00260	UZORAK 10	0,00256
UZORAK 2	0,00200	UZORAK 11	0,00302
UZORAK 3	0,00199	UZORAK 12	0,00234
UZORAK 4	0,00165	UZORAK 13	0,00323
UZORAK 5	0,00252	UZORAK 14	0,00218
UZORAK 6	0,00269	UZORAK 15	0,00179
UZORAK 7	0,00243	UZORAK 16	0,00411
UZORAK 8	0,00176		



Slika 24. Otpornost na erozijsko trošenje pri 15°

**Tablica 12. Rezultati ispitivanja na erozijsko trošenje pod kutom od 30°**

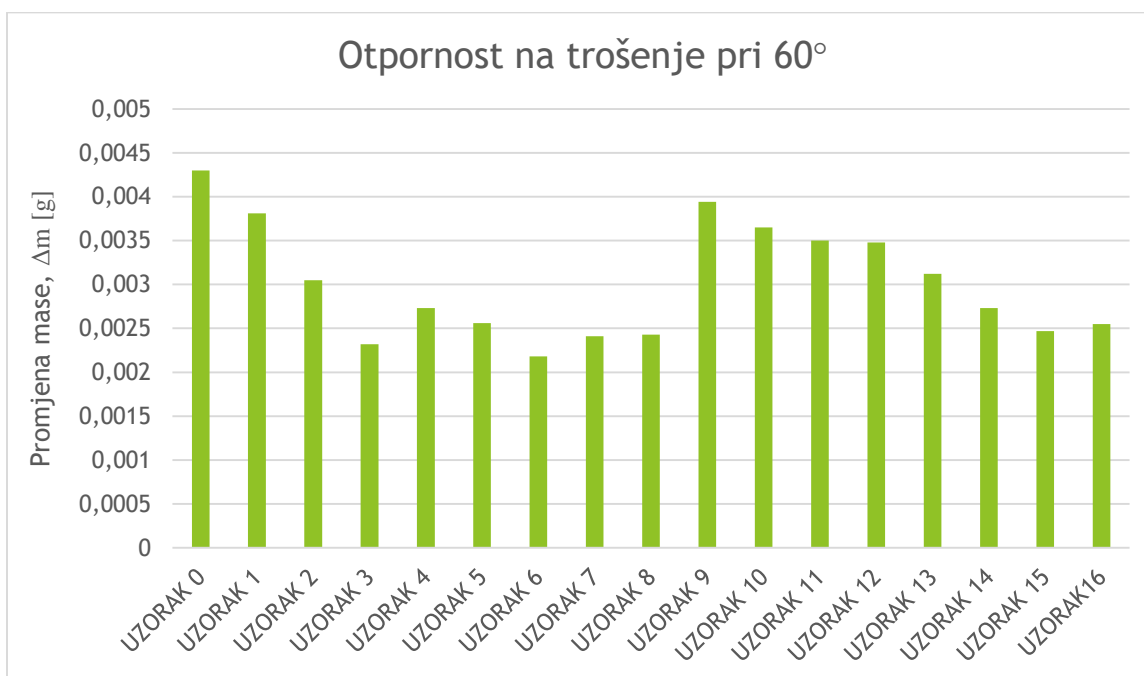
Br. uzorka	$\Delta m$ [g]	Br. uzorka	$\Delta m$ [g]
UZORAK 0	0,00420	UZORAK 9	0,00322
UZORAK 1	0,00270	UZORAK 10	0,00323
UZORAK 2	0,00315	UZORAK 11	0,00264
UZORAK 3	0,00221	UZORAK 12	0,00293
UZORAK 4	0,00418	UZORAK 13	0,00291
UZORAK 5	0,00312	UZORAK 14	0,00323
UZORAK 6	0,00372	UZORAK 15	0,00292
UZORAK 7	0,00318	UZORAK 16	0,00288
UZORAK 8	0,00237		



**Slika 25. Otpornost na erozijsko trošenje pri 30°**

**Tablica 13. Rezultati ispitivanja na erozijsko trošenje pod kutom od 60°**

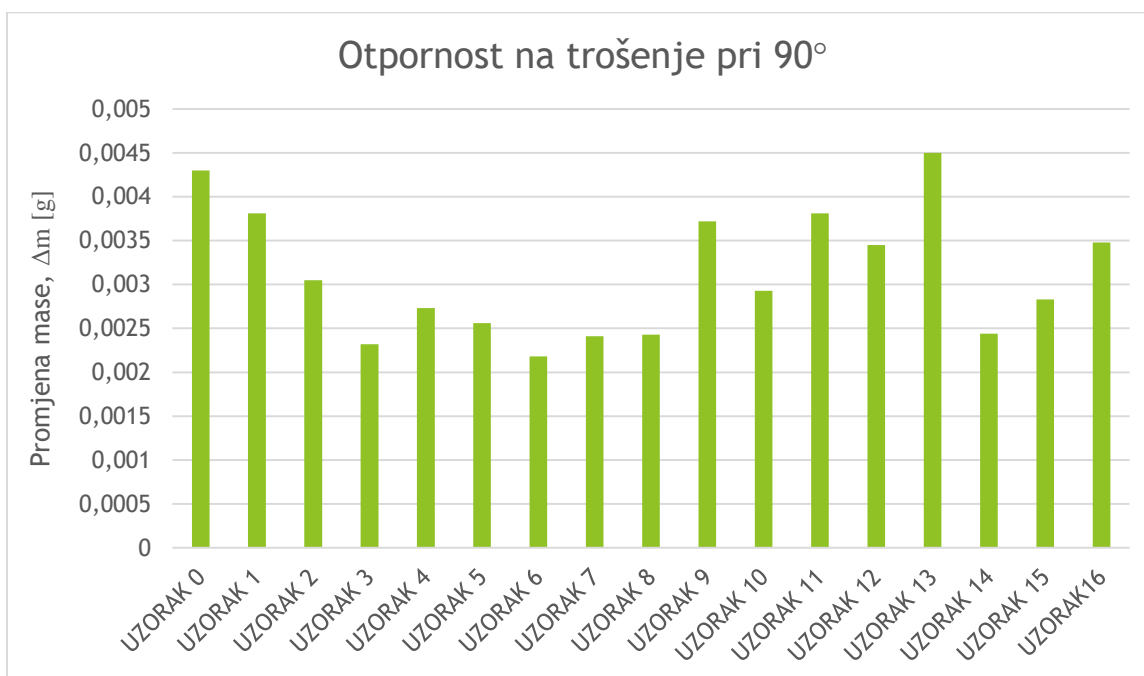
Br. uzorka	$\Delta m$ [g]	Br. uzorka	$\Delta m$ [g]
UZORAK 0	0,00430	UZORAK 9	0,00394
UZORAK 1	0,00381	UZORAK 10	0,00365
UZORAK 2	0,00305	UZORAK 11	0,00350
UZORAK 3	0,00232	UZORAK 12	0,00348
UZORAK 4	0,00273	UZORAK 13	0,00312
UZORAK 5	0,00256	UZORAK 14	0,00273
UZORAK 6	0,00218	UZORAK 15	0,00247
UZORAK 7	0,00241	UZORAK16	0,00255
UZORAK 8	0,00243		



**Slika 26. Otpornost na erozijsko trošenje pri 60°**

**Tablica 14. Rezultati ispitivanja na erozijsko trošenje pod kutom od 90°**

Br. uzorka	$\Delta m$ [g]	Br. uzorka	$\Delta m$ [g]
UZORAK 0	0,00438	UZORAK 9	0,00372
UZORAK 1	0,00357	UZORAK 10	0,00293
UZORAK 2	0,00348	UZORAK 11	0,00381
UZORAK 3	0,00323	UZORAK 12	0,00345
UZORAK 4	0,00312	UZORAK 13	0,00450
UZORAK 5	0,00375	UZORAK 14	0,00244
UZORAK 6	0,00302	UZORAK 15	0,00283
UZORAK 7	0,00331	UZORAK 16	0,00348
UZORAK 8	0,00406		



**Slika 27. Otpornost na erozijsko trošenje pri 90°**

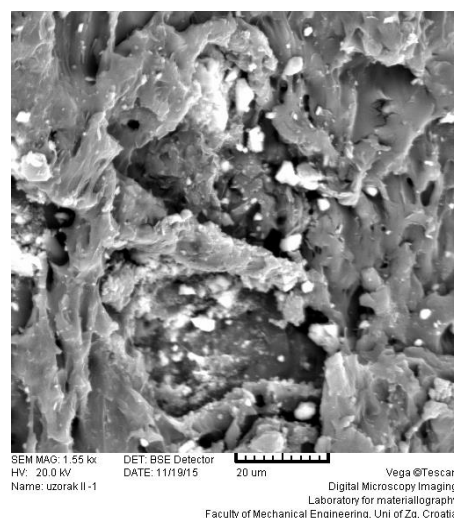
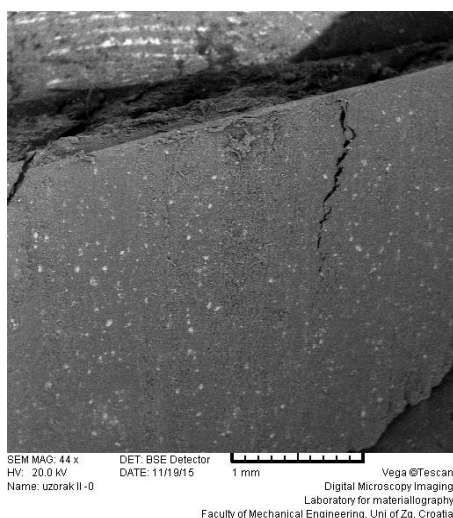
Najveće trošenje materijala prilikom ispitivanja dogodilo se, očekivano pri ispitivanju pod kutem od 90°, dok su najmanji gubitci mase zabilježeni kod najmanjeg kuta ispitivanja.

Neojačana matrica, čisti PMMA s 0 % ojačala logično, pokazuje najlošija svojstva od svih ispitnih uzoraka. Slijede ga redom uzorci s 2 % i 6 % masenog udjela ojačala. Uzorci s 10 %

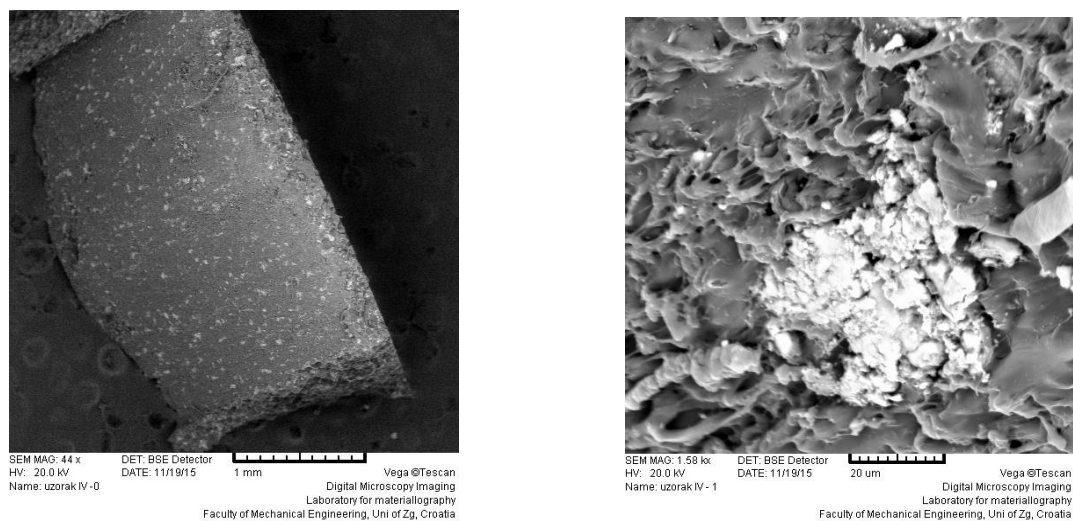
masenog udjela ojačala pokazali su se kao najotporniji na erozijsko trošenje, a navedeno vrijedi za sve kuteve ispitivanja, uz nekoliko anomalija. Anomalije se mogu povezati s nepreciznošću mjernog uređaja za erozijsko trošenje, odnosno privremeno začepljenje mlaznice za dovod erodenta, kao i zakašnjenja nadopuna spremnika erodentom, uslijed čega je smanjeno trošenje materijala. Uzorci s najvećim masenim udjelom ojačala pokazuju laganu tendenciju pada otpornosti na trošenje, odnosno povećanog gubitka mase. Također valja spomenuti i kako je zabilježena veća otpornost na trošenje kod ispitnih uzoraka s većim promjerom čestice (50 - 100  $\mu\text{m}$ ). Veće razlike između pojedinih vrsta školjaka čijim su česticama ojačani ispitni uzorci nisu zabilježene.

## 6.2 Rezultati morfologije uzoraka SEM analizom

Mikroskopiranje skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) provedeno je nakon podvrgavanja ispitnih uzoraka otpornosti na erozijsko trošenje. Cilj mikroskopiranja bio je utvrditi stanje i raspored čestica dobivenih ispitnih uzoraka, odnosno provjeriti jesu li čestice praha morskih školjkaka sklone aglomeraciji.

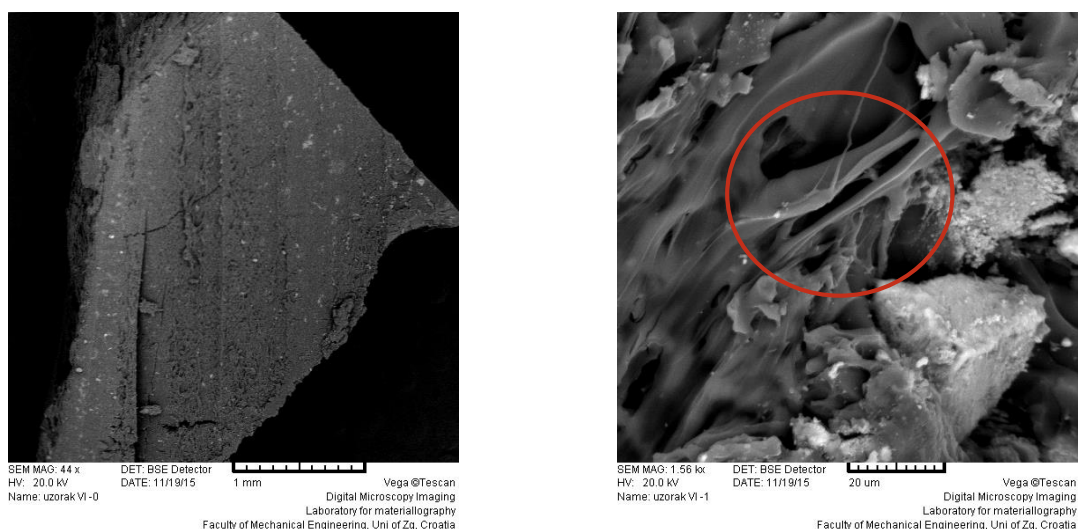


Slika 30. Uzorak 2 uvećan 44 puta (lijevo) i 1550 puta (desno)



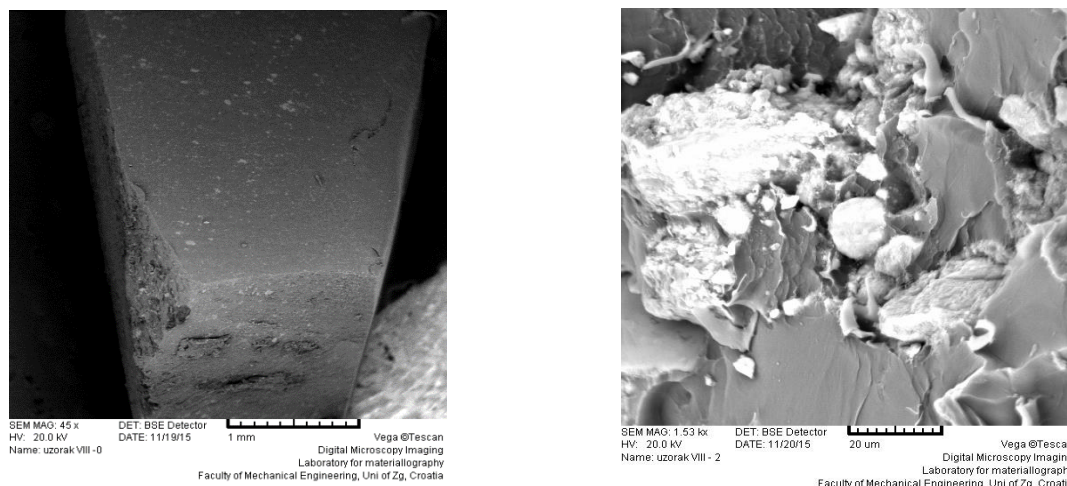
**Slika 31. Uzorak 4 uvećan 44 puta (lijevo) i 1580 puta (desno)**

Na gornjim slikama prikazana su uvećanja ispitnog uzorka 2 i 4. Radi se o uzorcima biokompozita gdje je ojačalo *Codakia orbicularis* (Bahami) s najmanjim masenim udjelom, 2 % (Slika ) i s najvećim masenim udjelom, 14 % (Slika ), a oba uzorka imaju promjer čestica manji od 50  $\mu\text{m}$ . Na obje slike s lijeve strane se vidi ravnomjieran i ujednačen raspored čestica ojačala. Na uzorku 4 jasno se vidi gušći raspored čestica obzirom na veći maseni udio čestica. Na uvećanju s desne strane uočljiva je dobra povezanost matrice i ojačala uzorka 2, te je još jednom utvrđen ujednačen raspored čestica ojačala. Na desnom prikazu uzorka 4 detaljnije se vidi struktura čestice te njen nepravilan oblik koji teži k sfernome.



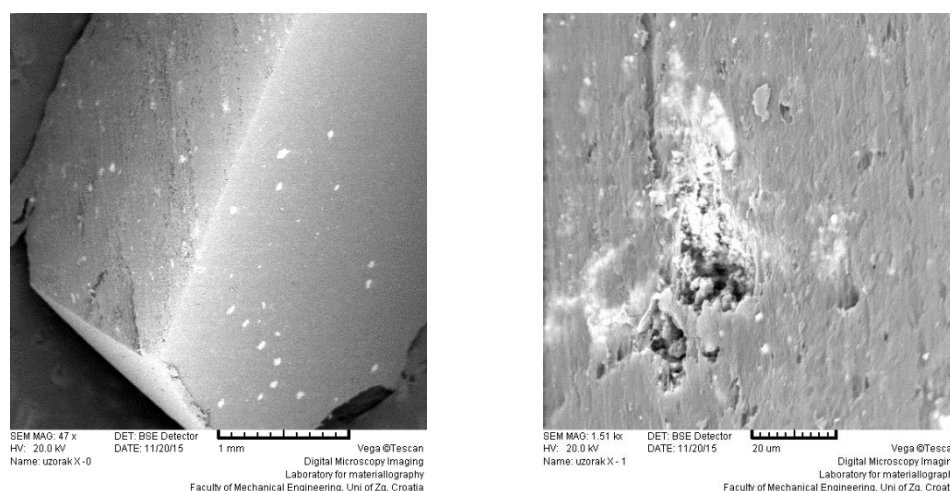
**Slika 28. Uzorak 6 uvećan 44 puta (lijevo) i 1560 puta (desno)**



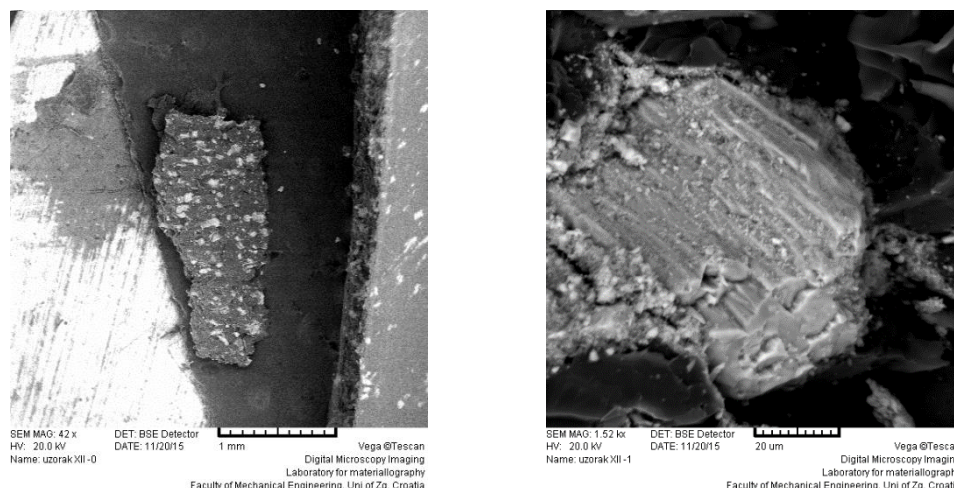


Slika 29. Uzorak 8 uvećan 44 puta (lijevo) i 1530 puta (desno)

Na gornjim prikazana su uvećanja ispitnog uzorka 6 i 8. Radi se o uzorcima biokompozita gdje je ojačalo *Cerastoderma edule* (Sj. more) s najmanjim masenim udjelom, 2 % i s najvećim masenim udjelom, 14 %, a oba uzorka imaju promjer čestica manji od 50 μm. Na obje slike s lijeve strane se vidi ravnomjeran i ujednačen raspored čestica ojačala. Na desnom prikazu uzorka 6 također je vidljiv rascijep unutar polimerne matrice (na slici označen crvenom markacijom) uzrokovan elektronskim snopom usmjerenim prilikom ispitivanja, dok su čestice ojačala ostale netaknute.

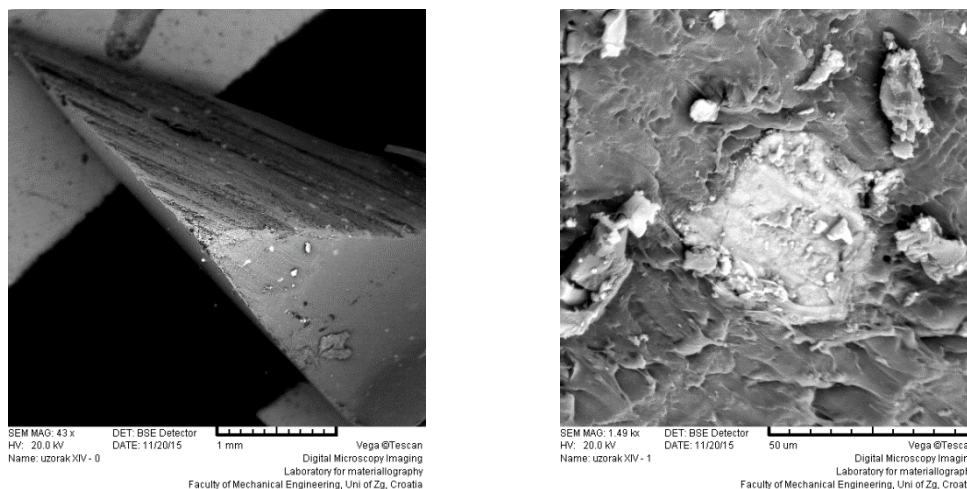


Slika 30. Uzorak 10 uvećan 47 puta (lijevo) i 1510 puta (desno)

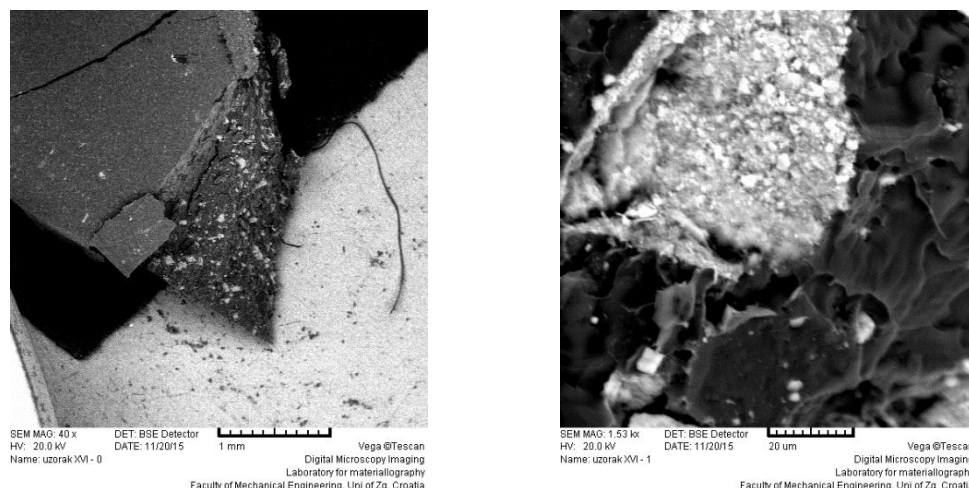


Slika 31. Uzorak 12 uvećan 42 puta (lijevo) i 1520 puta (desno)

Na gornjim prikazana su uvećanja ispitnog uzorka 10 i 12. Radi se o uzorcima biokompozita gdje je ojačalo *Codakia orbicularis* (Bahami) s najmanjim masenim udjelom, 2 % i s najvećim masenim udjelom, 14 %, a oba uzorka imaju promjer čestica od 50 do 100  $\mu\text{m}$ . Također je na obje slike vidljiva jednolična distribucija čestica po materijalu. Na uzorku 12 prikazano je ili strano tijelo unutar kompozita ili moguća aglomeracija, odnosno sljepljivanje čestica.



Slika 32. Uzorak 14 uvećan 43 puta (lijevo) i 1490 puta (desno)

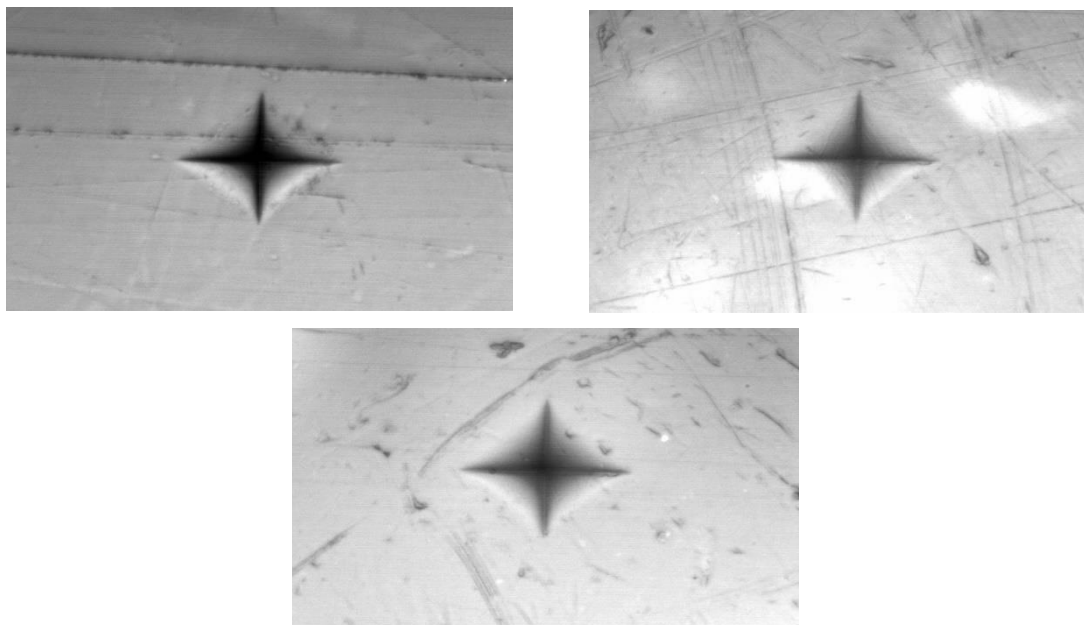


**Slika 33. Uzorak 16 uvećan 40 puta (lijevo) i 1530 puta (desno)**

Na posljednja dva uzorka (uzorci praha školjke *Cerastoderma edule* s česticama promjera od 50 do 100  $\mu\text{m}$ ) i dalje je prisutna jednolična distribucija čestica unutar kompozita te se i dalje vidi jasna razlika između masenih udjela pojedinih čestica, kao i na svim ispitnim uzorcima do sada.

### 6.3 Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće

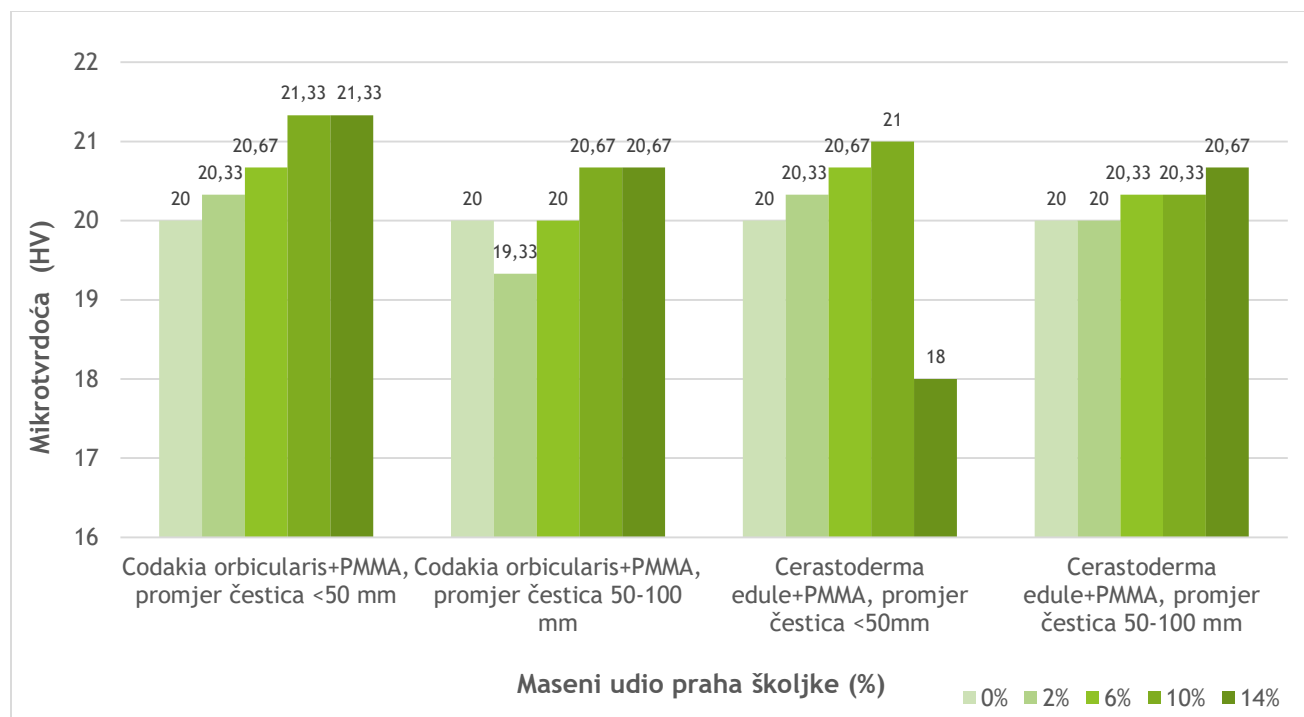
Rezultati dobiveni ispitivanjem mikrotvrdoće 17 ispitnih uzoraka prikazani su u tablici 15. Rezultati su dobiveni nakon tri uzastopna mjerenja svakog od uzorka, a u tablici se nalazi srednja vrijednost svakog uzorka. Na sljedećim slikama prikazan je otisak dijamantnog penetratora na pojedinim uzorcima na temelju kojeg je računat iznos mikrotvrdoće.



Slika 34. Otisak dijamanta na uzorcima: referentni uzorak gore lijevo, uzorak 6 gore desno, uzorak 9 dolje

Tablica 15. Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće

Br. uzorka	HV0,1	Br. uzorka	HV0,1
UZORAK 0	20,00	UZORAK 9	19,33
UZORAK 1	20,33	UZORAK 10	20,00
UZORAK 2	20,67	UZORAK 11	20,67
UZORAK 3	21,33	UZORAK 12	20,67
UZORAK 4	21,33	UZORAK 13	20,00
UZORAK 5	20, 33	UZORAK 14	20,33
UZORAK 6	20,67	UZORAK 15	20,33
UZORAK 7	21,00	UZORAK16	20,67
UZORAK 8	18,00		



Slika 35. Usporedni dijagramski prikaz tvrdoće ispitnih uzoraka

Iz dobivenih rezultata vidljivo je povećanje tvrdoće biokompozita u odnosu na referentni uzorak koji se sastoji samo od matrice, odnosno koji nema ojačanje u vidu čestica. Trend povećanja mikrotvrdoće obzirom na povećanje masenog udjela čestica prisutan je u velikom dijelu ispitnih uzoraka. Anomalije su se pojavile tek kod ispitnog uzorka 4 gdje je zabilježena nešto niža mikrotvrdoća od 19,33 HV<sub>0,1</sub>, te kod ispitnog uzorka 8 gdje je mikrotvrdoća dosegla svega 18 HV<sub>0,1</sub>. Anomalija je kod uzorka broj 8 očekivana budući je ispitni uzorak nakon prešanja poprimio nešto konveksniju površinu u odnosu na ostale uzorke.

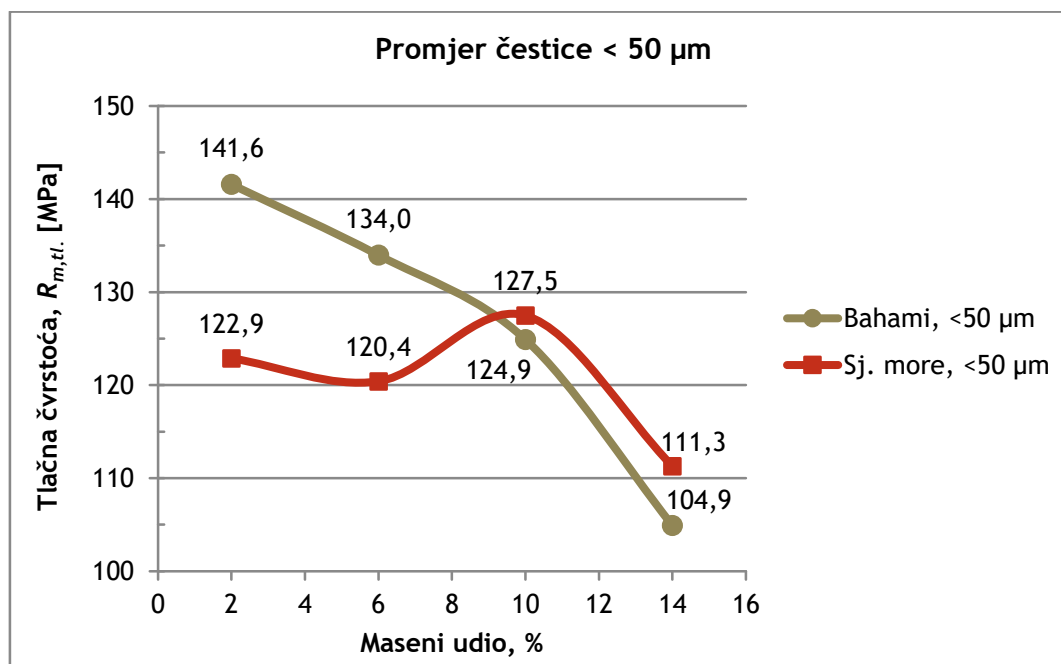
Također, može se zaključiti kako su najveće vrijednosti mikrotvrdoće zabilježene kod uzoraka s manjim promjerom čestica, <50  $\mu\text{m}$  (uzorci 3 i 4 s vrijednostima 21,33 HV<sub>0,1</sub>, te uzorak 7 s vrijednošću od 21 HV<sub>0,1</sub>). U navedena tri slučaja radi se o biokompozitima s masenim udjelom ojačanja od 10 % i 14 %.

Generalno su najmanji iznosi mikrotvrdoće zabilježeni kod ispitnih uzoraka s najmanjim masenim udjelima čestica u biokompozitu.

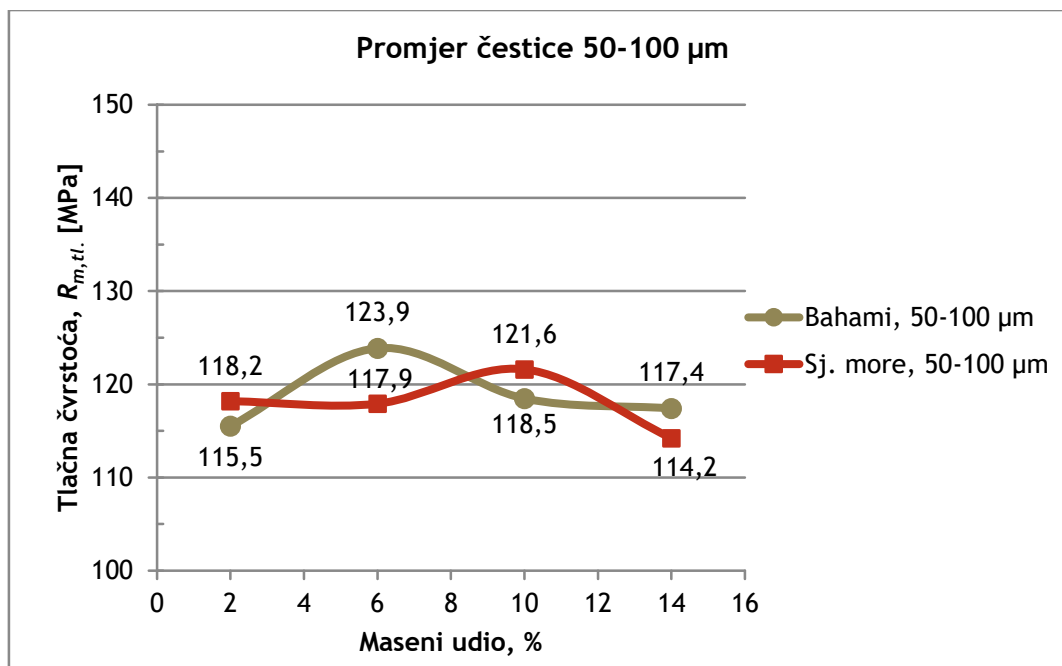
## 6.4 Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće biokompozita

Tablica 16. Rezultati tlačne čvrstoće ispitnih uzoraka

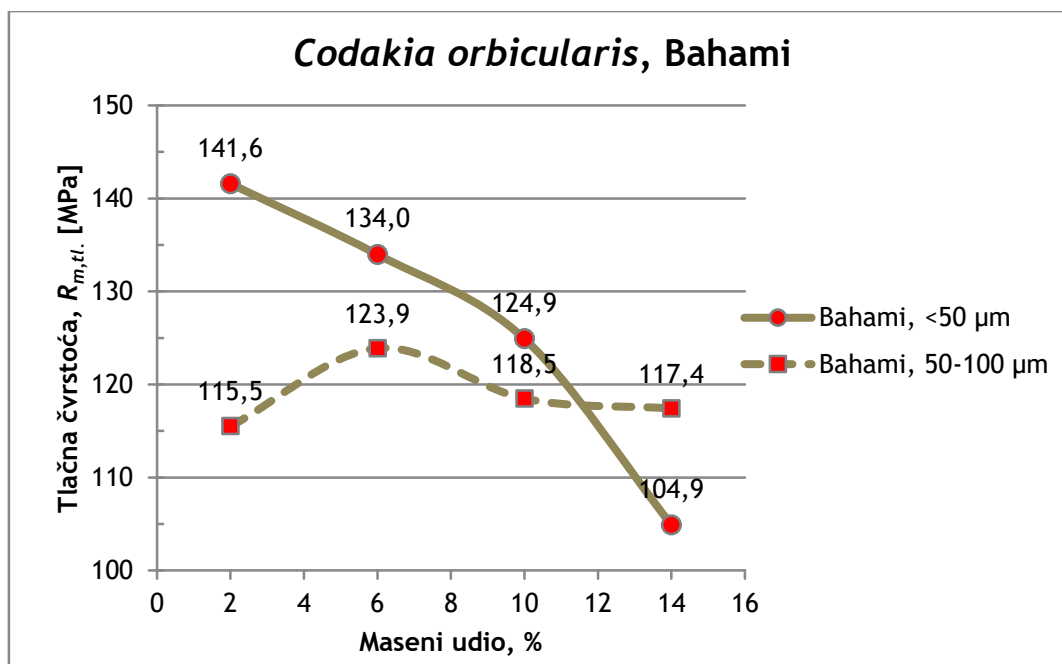
UZORAK	Maseni udio, %	$R_m$ [MPa]	$F_{max}$ [N]	$S_0$ [mm <sup>2</sup> ]
0	0	131,1	29331	223,7
1	2	141,6	33580	237,2
2	6	134,0	31416	234,5
3	10	124,9	28715	229,9
4	14	104,9	23321	222,3
5	2	122,9	29097	236,8
6	6	120,4	26970	224,0
7	10	127,5	29664	232,7
8	14	111,3	25072	225,3
9	2	115,5	26914	233,0
10	6	123,9	28863	233,0
11	10	118,5	27664	233,5
12	14	117,4	26960	229,6
13	2	118,2	27444	232,2
14	6	117,9	26296	223,0
15	10	121,6	28007	230,3
16	14	114,2	26043	228,0



Slika 40. Tlačna čvrstoća uzoraka s promjerom čestice < 50  $\mu$ m

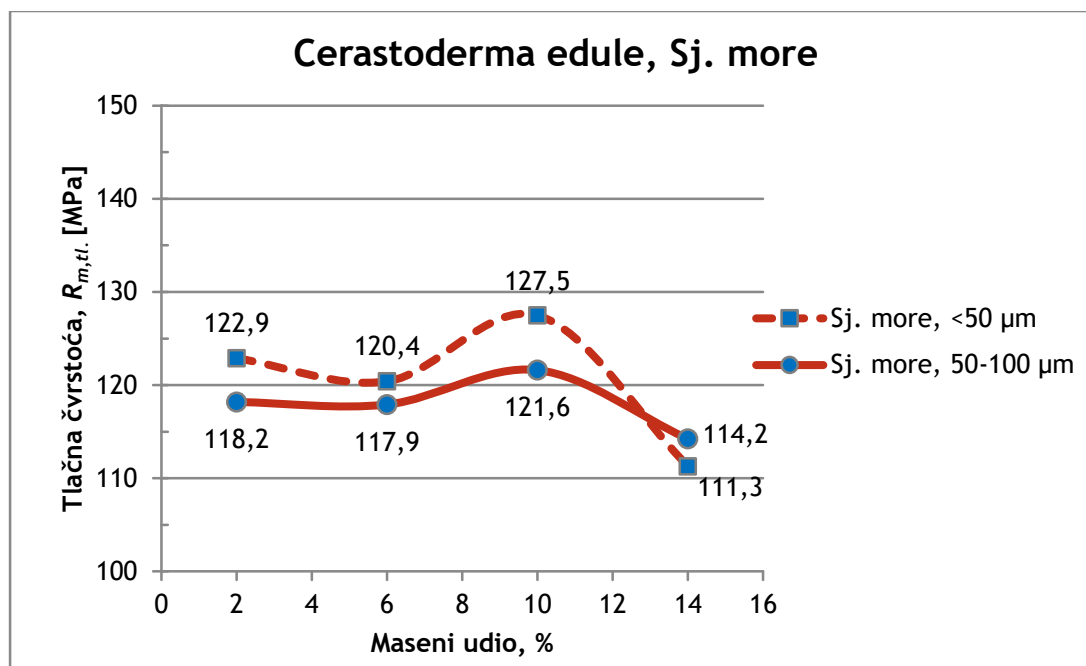


Slika 36. Tlačna čvrstoća uzoraka s promjerom čestice od 50 do 100 Promjer čestice < 50  $\mu\text{m}$



Slika 37. Tlačna čvrstoća za ojačanja u tipu *Codakia orbicularis*





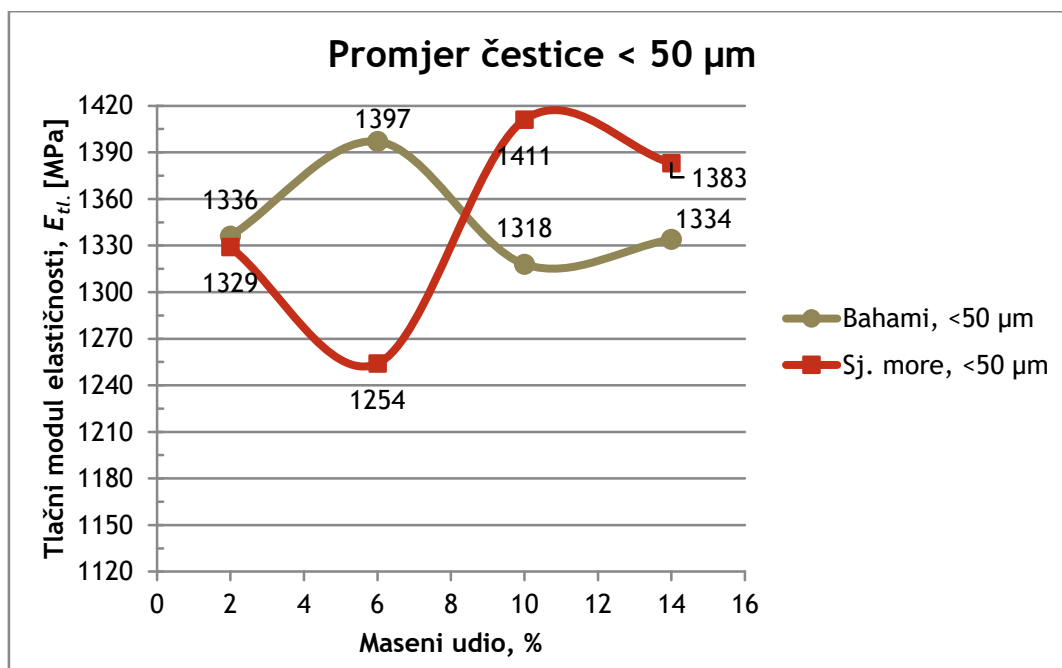
Slika 38. Tlačna čvrstoća za ojačanja u tipu *Cerastoderma edule*

Iz dijagrama na prethodnim slikama generalno je vidljivo kako iznos tlačne čvrstoće opada porastom masenog udjela ojačala u vidu čestica morskih školjaka. Također veći iznosi tlačne čvrstoće zabilježeni su kod čestica manjeg promjera (<50 µm). Bolja svojstva pokazuju uzorci dobiveni od tipa školjke *Codakia orbicularis*, koja obitava u toplijim vodama, naspram *Cerastoderme edule*. Najveći iznos tlačne čvrstoće zabilježen je kod uzorka broj 1 – *Codakia orbicularis* s masenim udjelom od 2 % uz promjer čestice <50 µm, uz najveću silu od 33.580 N. Najmanji iznos tlačne čvrstoće zabilježen je kod uzorka broj 4 – također *Codakia orbicularis* uz maseni udio od 14 %, s promjerom čestice <50 µm, uz silu od 23321 N.

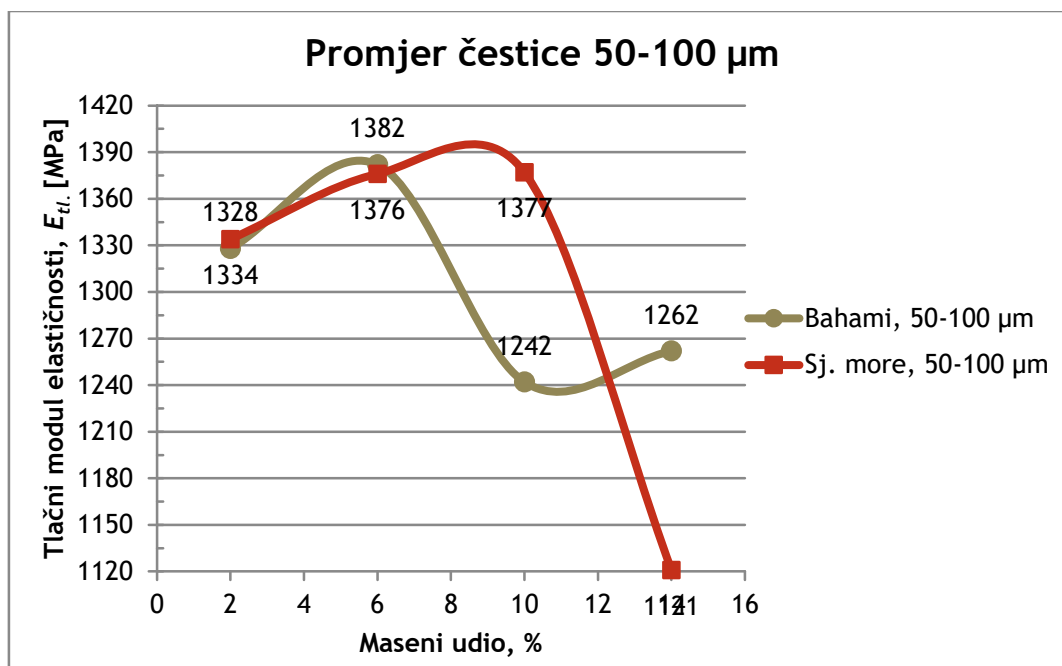


Tablica 17. Modul elastičnosti za ispitne uzorke

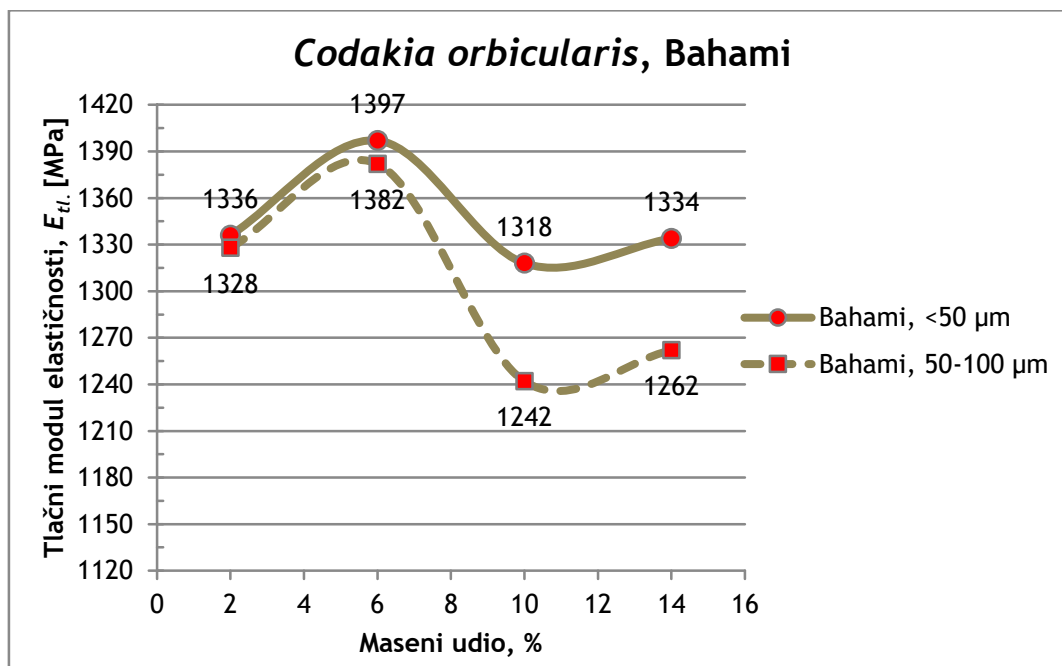
UZORAK	udio, %	$E$ [MPa]
0	0	1428
1	2	1336
2	6	1397
3	10	1318
4	14	1334
5	2	1329
6	6	1254
7	10	1411
8	14	1383
9	2	1328
10	6	1382
11	10	1242
12	14	1262
13	2	1334
14	6	1376
15	10	1377
16	14	1121



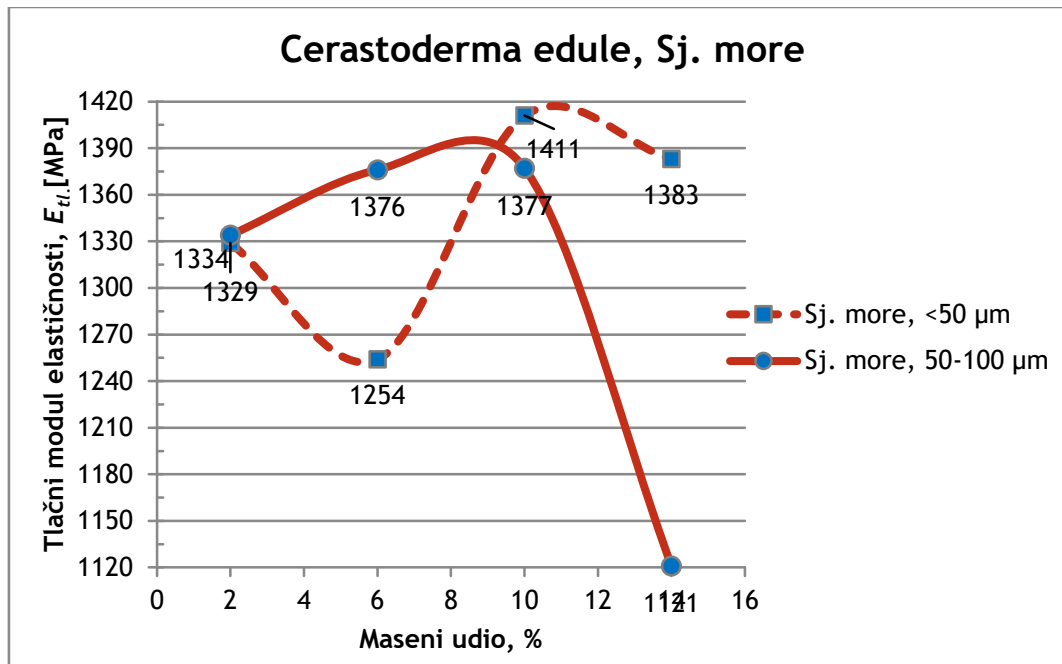
Slika 39. Modul elastičnosti uzoraka s promjerom čestice < 50  $\mu\text{m}$



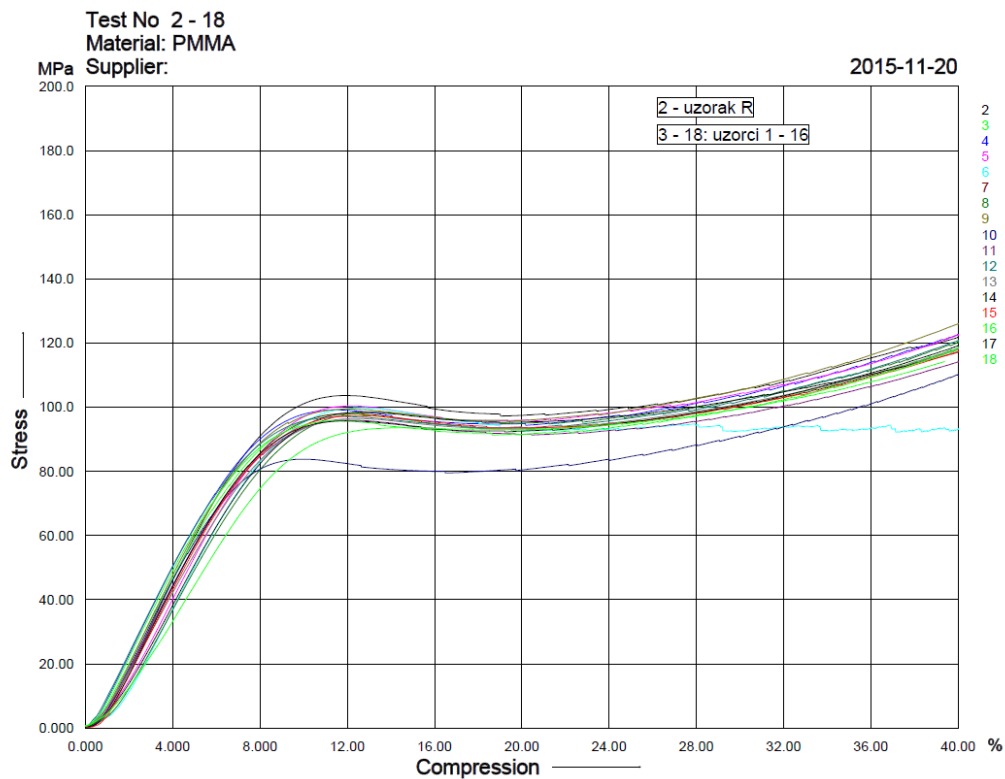
Slika 40. Modul elastičnosti uzoraka s promjerom čestice 50-100  $\mu\text{m}$



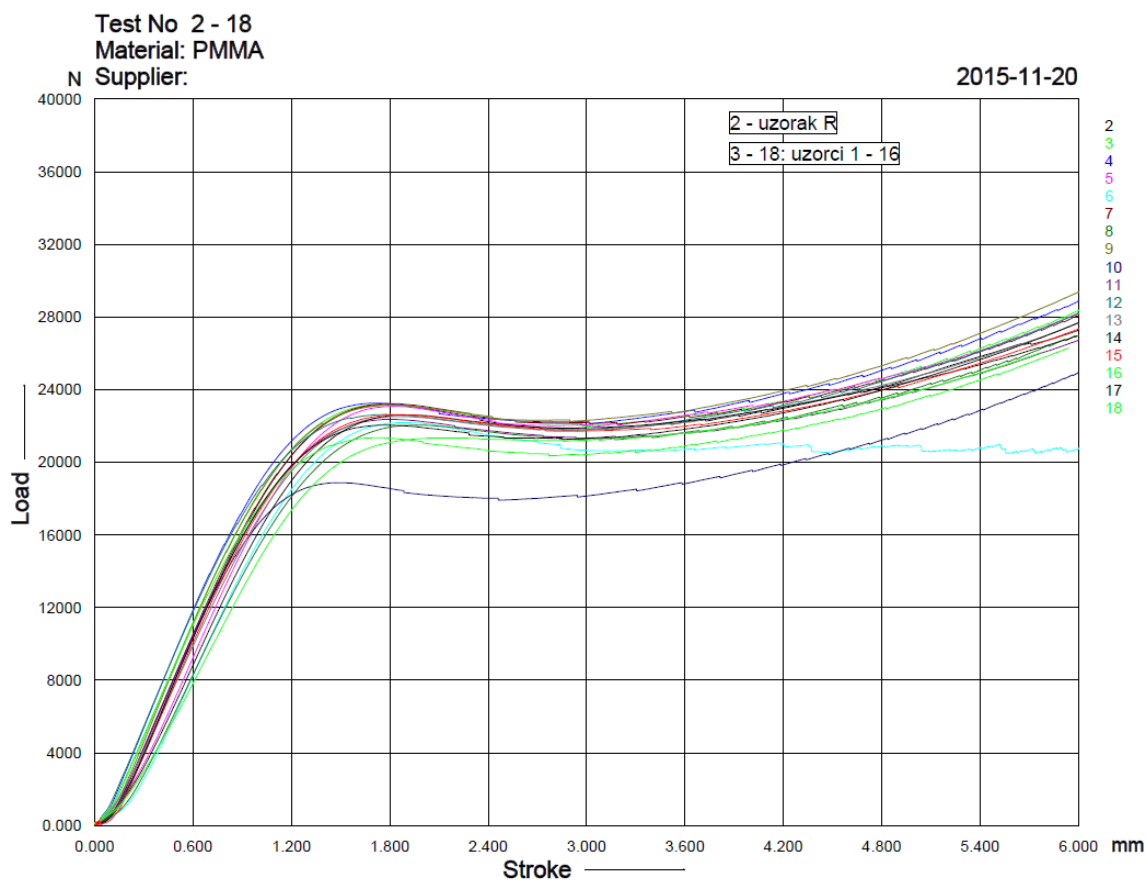
Slika 41. Modul elastičnosti za ojačanja u tipu *Codakia orbicularis*



Slika 42. Modul elastičnosti za ojačanja u tipu *Cerastoderma edule*



Slika 438. Dijagram naprezanje-deformacija



Slika 44. Dijagram sila-pomak

Rezultati modula elastičnosti ispali su manji od očekivanog. Generalno gledajući porastom masenog udjela čestica primjećuje se trend opadanja iznosa modula elastičnosti. Najviši iznosi modula elastičnosti pojavljuju se u uzorcima s ojačanjima od 6 % i 10 % masenog udjela nakon čega slijedi pad iznosa za ojačanja s 14 % masenog udjela. Očigledno povećanje masenog udjela više od 14 % nije poželjno obzirom da bi za veće postotke krivulja nastavila padati. Također, valja navesti i kako ojačanja u tipu *Codakia orbicularis* imaju veću elastičnost nego ojačala u tipu *Cerastoderma edule*. Neočekivana negativna razlika dobivenih rezultata u odnosu na neojačanu matricu vjerojatno je nastala uslijed pogrešaka u koracima pripreme materijala, kao i zbog drugih okolnosti.

## ZAKLJUČAK

Mikroskopiranje skenirajućim elektronskim mikroskopom potvrdilo je očekivanu jednoličnu distribuciju ojačala. Na svim slikama vidljiva je jednolika raspodjela čestica. Čestice su dosta nepravilnog oblika, no teže k sfernom obliku, što je prijašnjim znanstvenim radovima, prilikom mikromehaničkog modeliranja kompozita s česticama dokazano kao najlošiji oblik ojačanja od svih mogućih, barem što se tiče modula elastičnosti krajnjeg kompozita. Navedena činjenica potvrđuje se i rezultatima dobivenim prilikom ispitivanja tlačne čvrstoće, gdje se modul elastičnosti svih ispitnih uzoraka pokazao nižim od očekivanog. Neočekivane negativne razlike u iznosu modula elastičnosti vjerojatno su uslijedile zbog pogreške u pripremi materijala te zbog ograničenih resursa u vidu broja ispitnih tijela, no svakako i dalje pokazuju jasan trend opadanja navedenog iznosa povećanje masenog udjela iznad 14 %, što je bilo predviđeno i očekivano ponašanje. Rezultati trošenja pokazali su najveće iznose, očekivano pri ispitivanju pod kutem od 90°, dok su najmanji gubitci mase zabilježeni kod najmanjeg kuta ispitivanja. Neojačana matrica, čisti PMMA s 0 % ojačala logično, pokazuje najlošija svojstva od svih ispitnih uzoraka. Slijede ga redom uzorci s 2 % i 6 % masenog udjela ojačala. Uzorci s 10 % masenog udjela ojačala pokazali su se kao najotporniji na erozijsko trošenje, a navedeno vrijedi za sve kuteve ispitivanja, uz nekoliko anomalija. Anomalije se mogu povezati s nepreciznošću mjernog uređaja za erozijsko trošenje, odnosno začepljenjem mlaznice za dovod erodenta, kao i zakašnjelom nadopunom spremnika erodentom uslijed čega je smanjeno trošenje materijala. Uzorci s najvećim masenim udjelom ojačanja pokazuju laganu tendenciju pada otpornosti na trošenje, odnosno povećanog gubitka mase. Također valja spomenuti i kako je zabilježena veća otpornost na trošenje kod ispitnih uzoraka s većim promjerom čestica (50-100  $\mu\text{m}$ ). Također može se zaključiti kako su najveće vrijednosti mikrotvrdoće zabilježene kod uzoraka s manjim promjerom čestica, <50  $\mu\text{m}$  (uzorci 3 i 4 s vrijednostima 21,33 HV0,1, te uzorak 7 s vrijednošću od 21 HV0,1). U navedena 3 slučaja radi se o biokompozitima s masenim udjelom ojačanja od 10 % i 14 %. Generalno su najmanji iznosi mikrotvrdoće zabilježeni kod ispitnih uzoraka s najmanjim masenim udjelima čestica u biokompozitu.

Općenito gledajući, ispitni uzorci su u svim koracima ispitivanja pokazali nešto niže rezultate od očekivanih. Razlog tome leži i zbog toga što je matrica biokompozita PMMA polimer koji dolazi u dva dijela: monomer (metil-akrilat) i prašak poli(metil-metakrilat). Polimer sadrži pigmente, aktivator (benzoi peroksid) za poticanje polimerizacije, dok monomer sadrži inhibitore (hidrokinon) za produžetak roka trajanja te vezujuće sredstvo (umreživalo) zaslužno za otpornost na površinsko trošenje. U radu je korištena samo jednokomponentna matrica, bez prethodno navedenog umreživala, zaslužnog, među ostalima za poboljšanje nekih svojstava.

Unatoč gore navedenim činjenicama dobivenim na temelju ispitivanja s ograničenim resursima, može se donijeti zaključak kako su čestice praha morskih školjaka izvrsna alternativa sintetičkim tipovima ojačala. Uz još manji promjer čestica masenog udjela između 12 % i 14 % pretpostavka je da bi se upravo navedena vrsta organskog ojačala pokazala čak i boljima od komercijalnih.

## LITERATURA

- [1] Ratner, B. D., Hoffman, A. S.: *Biomaterials Science, A Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, San Diego, California, 1996.
- [2] Raković, D., Uskoković, D.: *Biomaterijali*, Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti; Društvo za istraživanje materijala, Beograd, 2010.
- [3] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: *Svojstva i primjena materijala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [4] Filetin, T., Marić G.: *Postupci proizvodnje kompozita*, Fakultet stojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.
- [5] Bronzino, Joseph D.: *The Biomedical Engineering Handbook*, Second Edition, CRC Press, USA, 2000.
- [6] Jerolimov, V. i suradnici.: *Osnove stomatoloških materijala*, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2005.
- [7] Žmak, I., Filetin, T., Ivanković, H.: *Biomimetički materijali i proizvodi*, Suvremeni materijali i postupci, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2005.
- [8] Čadež, V.: *Biomineralne strukture aragonita morskih beskralješnjaka: morfološke, strukturne i biokemijske značajke*, Doktorska disertacija, Zagreb, 2015.
- [9] Habdija, I., suradnici: *Protista-protozoa metazoa-invertebrata – strukture i funkcije*, Alfa d. d, Zagreb, 2011., str. 261.
- [10] Kovačić, M., Marković, F.: *Petrologija sedimenta: Sedimentne strukture*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2014.
- [11] *ASM Handbook; Friction, Lubrication and Wear Tehnology; The materials Information Society*
- [12] Čatović, A.: *Klinička fiksna protetika*; Stomatološki fakultet sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1999.

- [13] Štefanac, I.: Kompozitni materijali u stomatologiji, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
- [14] Štefanić, S.: Umjetni zubi – specijalistički rad, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2010.
- [15] Hin Teoh, S.: Engineering materials for biomedical applications, National University of Singapore, Singapur, 2004.
- [16] Sorić, J.: Metoda konačnih elemenata, Golden marketing-Tehnička knjiga, Zagreb 2004.
- [17] Smojver, I.: Mehanika kompozitnih materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, Zagreb 2007.